



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV PH ZÁMĚSOVÉ VODY NA HYDRATACI A MECHANICKÉ VLASTOSTI CEMENTOVÝCH KOMPOZITŮ

EFFECT OF PH OF MIXING WATER ON HYDRATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF
CEMENT COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. ONDŘEJ BEZDĚK

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

ING. PAVEL ŠILER, PH.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0862/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Ondřej Bezděk	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Pavel Šiler, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Iva Kolářová	

Název diplomové práce:

Vliv pH záměsové vody na hydrataci a mechanické vlastnosti cementových kompozitů.

Zadání diplomové práce:

Příprava vzorků pro měření.

Sledování vlivu pH na hydrataci portlandského cementu.

Sledování vlivu pH na mechanické vlastnosti.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Ondřej Bezděk
Student(ka)

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem pH záměsové vody na hydrataci a mechanické vlastnosti cementových kompozitů na bázi portlandského cementu. Výchozím materiálem byl CEM I 42,5 R. Průběh hydratace byl analyzován pomocí isoperibolické kalorimetrie, rentgenové difrakční analýzy a diferenční termické analýzy. Z mechanických vlastností byla sledována pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Mikrostruktura vzorků byla pozorována pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Byl prokázán vliv pH záměsové vody na jednodenní pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku, zpomalení hydratace a poměr jednotlivých fází.

ABSTRACT

This master's thesis is focused on the effect of mixing water pH value on hydration and mechanical properties of cement composites based on portland cement. Source material was CEM I 42,5 R. Hydration process was analyzed by isoperibolic calorimetry, X-ray diffraction analysis and differential thermal analysis. Compressive and flexural strength was examined as mechanical properties. The samples microstructure was observed by scanning electron microscopy. Influence of mixing water pH value on flexural and compressive strength, retardation of hydration and ratio of individual phases was shown.

KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský cement, hydratace, záměsová voda, pH, isoperibolická kalorimetrie, XRD, DTA, SEM.

KEYWORDS

Portland cement, hydration, mixing water, pH, isoperibolic calorimetry, XRD, DTA, SEM.

BEZDĚK, O. *Vliv pH záměsové vody na hydrataci a mechanické vlastnosti cementových kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

Ondřej Bezděk

Poděkování

Především bych chtěl poděkovat panu Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D., vedoucímu práce, za jeho čas, ochotu a odborné vedení a Centru materiálového výzkumu a jeho zaměstnancům za poskytnutí zázemí a pomoc s měřeními. Dále bych chtěl poděkovat své rodině a přátelům za jejich podporu v průběhu celého mého studia.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Portlandský cement.....	8
2.1.1	Portlandský slínek	9
2.1.2	Síran vápenatý	16
2.2	Hydratace portlandského cementu.....	17
2.2.1	Hydratace silikátů.....	17
2.2.2	Hydratace aluminátů a feritů	20
2.2.3	Stádia hydratace	22
2.3	Záměsová voda	25
2.4	Popis použitých metod.....	29
2.4.1	Mechanické vlastnosti	29
2.4.2	Isoperibolická kalorimetrie	30
2.4.3	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	31
2.4.4	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	33
2.4.5	Diferenční termická analýza (DTA).....	34
3	Experimentální část.....	35
3.1	Použitý materiál	35
3.2	Použité přístroje.....	35
3.3	Příprava vzorků.....	35
4	Výsledky a diskuze	36
4.1	Měření rozlivu	36
4.2	Mechanické vlastnosti	36
4.3	Isoperibolická kalorimetrie.....	40
4.4	Diferenční termická analýza a termogravimetrie	44
4.5	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	45
4.5.1	Ettringit.....	47
4.5.2	Portlandit	48
4.5.3	PC fáze	51

4.6	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	53
5	Závěr.....	55
6	Seznam použitých zdrojů.....	57
7	Seznam použitých zkratek a symbolů	63
8	Přílohy	64
8.1	Technický list CEM I 42,5 R, Mokrá	64

1 ÚVOD

Nejpoužívanějším stavebním materiálem jsou v současné době betony na bázi portlandského cementu a s naprostou jistotou lze předpokládat, že se na tomto pomyslném prvním místě udrží i v následujících desetiletích.

Esenciální složkou každé betonové směsi je i záměsová voda. Jejím množstvím, složením a kvalitou je možno měnit vlastnosti betonu od jeho rozlivu, přes mikrostrukturu až výsledné pevnosti a hydratační teplo.

Voda jako typické polární rozpouštědlo může být nositelem různých rozpuštěných látek, které mohou ovlivňovat hydrataci hydraulické složky betonu a to portlandského slínku. Rozumět ovlivnění hydratace těmito látkami je důležité z důvodu predikce vzniku možných problémů, proto je nezbytně nutné znát složení používané záměsové vody.

Složení vody z různých zdrojů je vždy jiné. I samotná kvalita vody z jednoho zdroje může v průběhu času kolísat a proto může způsobovat problémy. Ideálem by samozřejmě bylo používání té nejčistší dostupné záměsové vody, tedy vody pitné, jejíž použití umožňuje norma ČSN EN 1008 bez jakéhokoliv předchozího testování, tudíž se dá považovat za potenciálně nezávadnou. Nicméně již v současnosti je nedostatek pitné vody globálním problémem a mnohé země již pocítují její fatální nedostatek, její cena neustále roste a současné vyhlídky nevěstí v tomto ohledu žádné zlepšení. Do budoucna se dá předpokládat snaha o využívání vody ze zdrojů s výrazně nižší kvalitou, než má voda pitná.

Cílem této práce bylo objasnit vliv pH záměsové vody na hydrataci a mechanické vlastnosti cementových kompozitů, neboť s klesající kvalitou vody se dá předpokládat i výrazná odchylka pH od neutrálního a to jak ke kyselým, tak k zásaditým hodnotám a proto je nutno se touto otázkou zabývat.

Výsledky získané měřením mechanických vlastností (pevnost v tahu za ohyby a pevnost v tlaku), hydratace, fázového složení a mikrostruktury poskytnou lepší a ucelenější přehled o vlivu pH záměsové vody.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Portlandský cement

Portlandský cement je hydraulické pojivo, to je jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě [1]. Normou, která v České republice určuje složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití, je norma ČSN-EN 197-1. Složení a značení jednotlivých druhů cementů je uvedeno v *Tabulce 1*.

Cementy se dále dělí na tři třídy normalizované pevnosti tlaku, jedná se o třídy 32,5, 42,5 a 52,5 podle pevnosti v tlaku v MPa. K označení tříd podle počátečních pevností se podle potřeby připojí písmena N (normální počáteční pevnost), nebo R (vysoka počáteční pevnost) [1].

Tabulka 1: Rozdělení cementů [1]

Druh cem.	Název cementu	Označení cem.	Slínek (K)	Vysokopecní struska (S)	Křemičitý úlet (D) ³⁾	Pucolán přírodní (P)	Pucolán průmyslový (Q) ⁴⁾	Popílek křemičitý (V)	Popílek vápenatý (W)	Kalcinovaná břidlice (T)	Vápenec (L)	Doplňující složky ²⁾
I	Portlandský cement	I	95 – 100	~	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
II	Portlandský struskový cement	II/A-S	80 – 94	6 – 20	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
		II/B-S	65 – 79	21 – 35	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
	Portlandský cement s křemičitým úletem	II/A-D	90 – 94	~	6 – 10	~	~	~	~	~	~	0 – 5
	Portlandský pucolánový cement	II/A-P	80 – 94	~	~	6 – 20	~	~	~	~	~	0 – 5
		II/B-P	65 – 79	~	~	21 – 35	~	~	~	~	~	0 – 5
		II/A-Q	80 – 94	~	~	~	6 – 20	~	~	~	~	0 – 5
		II/B-Q	65 – 79	~	~	~	21 – 35	~	~	~	~	0 – 5
	Portlandský popílkový cement	II/A-V	80 – 94	~	~	~	~	6 – 20	~	~	~	0 – 5
		II/B-V	65 – 79	~	~	~	~	21 – 35	~	~	~	0 – 5
		II/A-W	80 – 94	~	~	~	~	~	6 – 20	~	~	0 – 5
		II/B-W	65 – 79	~	~	~	~	~	21 – 35	~	~	0 – 5
	Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	II/A-T	80 – 94	~	~	~	~	~	~	6 – 20	~	0 – 5
		II/B-T	65 – 79	~	~	~	~	~	~	21 – 35	~	0 – 5
	Portlandský cement s vápencem	II/A-L	80 – 94	~	~	~	~	~	~	~	6 – 20	0 – 5
		II/B-L	65 – 79	~	~	~	~	~	~	~	21 – 35	0 – 5
	Portlandský směsný cement	II/A-M	80 – 94	6 – 20 ⁵⁾								
		II/B-M	65 – 79	21 – 35 ⁵⁾								
		III/A	35 – 64	36 – 65	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
III	Vysokopecní cement	III/B	20 – 34	66 – 80	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
		III/C	5 – 19	81 – 95	~	~	~	~	~	~	~	0 – 5
IV	Pucolánový cement	IV/A	65 – 89	~	11 – 35				~	~	~	0 – 5
		IV/B	45 – 64	~	36 – 55				~	~	~	0 – 5
V	Směsný cement	V/A	40 – 64	18 – 30	~	18 – 30			~	~	~	0 – 5
		V/B	20 – 39	30 – 50	~	30 – 50			~	~	~	0 – 5

¹⁾ Hodnoty v tabulkách se vztahují na hlavní a doplňující složky cementu bez síranu vápenatého a přísad

²⁾ Jako doplňující složky mohou být použita plniva nebo jedna či více látek, používaných jako hlavní složky, pokud v cementu nejsou jako hlavní složky použity

³⁾ Obsah křemičitého úletu je limitován do 10 %

⁴⁾ Obsah jiných strusek než vysokopecní strusky je limitován do 15 %

⁵⁾ Obsah plniva je limitován do 5 %

Portlandský cement má dvě základní složky, a to portlandský slínek a síran vápenatý.

2.1.1 Portlandský slínek

Portlandský slínek se vyrábí výpalem homogenizované surovinové moučky, v níž jsou zastoupeny čtyři hlavní oxidy (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3) ve vhodných poměrech. Tyto poměry jsou vyjádřeny pomoví tzv. *cementářských modulů* [3, 10].

Hydraulický modul určuje poměr mezi obsahem CaO a sumou SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Jeho hodnota se pohybuje v mezích 1,7 – 2,4.

$$M_H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Silikátový modul vyjadřuje poměr mezi obsahem SiO_2 a sumou Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Jeho hodnota obvykle leží v mezích 1,7 – 2,7.

$$M_S = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Aluminátový modul definuje poměr mezi obsahem Al_2O_3 a obsahem Fe_2O_3 , který většinou kolísá v rozmezí 1,5 – 2,5.

$$M_A = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Z hlediska významu se rozdělují suroviny pro výrobu portlandské slínky na tři základní kategorie:

- *Základní suroviny* – hlavní část surovinové směsi
- *Vedlejší suroviny* – korekce chemického složení surovinové směsi
- *Pomocné suroviny* – zlepšení vlastností surovinové moučky při zpracování

Základní suroviny se dají rozdělit na vápenaté a jílovité. Z vápenatých surovin se jedná o vápence, jílovité vápence, slínovce, krystalické vápence (mramory), čili horniny sedimentárního, případně metamorfního původu, obsahující kalcit (trigonální modifikace CaCO_3) jako majoritní minerál. Dolomitické vápence jsou nevhodné kvůli vyššímu podílu dolomitu $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, neboť by vzniklý portlandský slínek obsahoval vysoký podíl nežádoucího oxidu hořečnatého. Ideální obsah CaCO_3 ve vápenci je přibližně 75 až 80 %, zbývajících 20 až 25 % připadá na křemen, jíly, sloučeniny železa a další. Z takového

suroviny je možné pálit portlandský slínek pouze po drobných korekcích. V opačném případě se do surovinové směsi přidávají jílovité suroviny. Nejčastěji používanými jsou hlíny, jíly, slíny, jílovce, jílovité břidlice, tj. horniny sedimentárního původu, obsahující zejména jílové minerály (fáze tvořené především SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a dalšími oxidy). Hlavním důvodem přidávání těchto surovin k surovinové směsi je vysoká čistota používaného vápence [2, 3, 5, 10].

Vedlejší suroviny upravují obsah některého hydraulického oxidu. Používají se např. loužence, tzv. kyzové výpražky, ocelářské kaly (korekce Fe_2O_3), bauxit (korekce Al_2O_3), křemičitý písek a křemelina (korekce SiO_2). Vzhledem ke snaze o co nejnižší cenu finálního výrobku je patrné úsilí o použití levných sekundárních surovin namísto dražších přírodních surovin [2, 3, 5, 10].

Pomocné suroviny se používají v malém procentním obsahu a pomáhají upravovat některé vlastnosti surovinové směsi před nebo v průběhu výpalu, případně při mletí slínku. Jsou to zejména intenzifikátory pro výpal slínku, které snižují viskozitu kapalné fáze. Fluorit (CaF_2) nebo Na_2SiF_6 mohou snížit teplotu výpalu až o 100 °C. Intenzifikátory pro mletí slínku zkracují dobu mletí. Mineralizátory ovlivňují tvorbu některých slínkových minerálů. Při mokřém způsobu výroby se používají ztekucovadla pro surovinový kal. Regulátory tuhnutí sloužící k regulaci průběhu tuhnutí cementu po jeho smísení s vodou (nejčastěji sádrovec) [2, 3, 5, 10].

2.1.1.1 Výroba portlandského slínku

Hlavní suroviny pro výrobu cementu jsou těženy v lomech za pomoci odstřelů nebo rypadly. Vysokokapacitními automobily a nakladači je hornina přepravována do drtírny, kde je hornina nadrcena na požadovanou velikost. Rozdrcený materiál je dopravován na skládku surovin a je uložen v předhomogenizačním silu, kde dojde k částečné homogenizaci surovinové směsi [3, 4, 10].

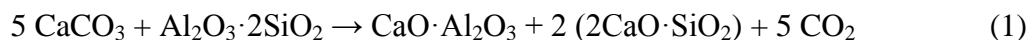
Požadovaná směs rozdrcené základní suroviny a korekčních surovin je připravována za pomoci přesných měřících zařízení. Mlýnice s válcovými nebo kulovými mlýny rozemelou surovinovou směs na jemný prášek a současně ji vysuší. Poté je rozemletá surovina dopravena do sil uskladňujících tuto surovinovou moučku, a zde je dále homogenizována [3, 4, 10].

Nejdůležitějším procesem výroby cementu je výpal slínku. Surovinová moučka prochází cyklonovým výměníkem, kde dochází k předehtání suroviny na teplotu kolem 800°C, odkud následně putuje do rotační pece a zahřívá se nad teplotu slinutí (kolem 1 450 °C) [3, 4, 10].

Postupným zvyšováním teploty dochází nejprve k odstraňování vody ze směsi. Sušení je ukončeno kolem 200 °C. Následně se zvyšováním teploty dochází k těmto procesům potřebným pro vznik slínku [3]:

1. Rozklady pevných látek (dehydratace jílových minerálů, rozklad CaCO_3)
2. Vzájemné reakce složek v pevném stavu, později za účasti taveniny
3. Tání eutektik, rozpouštění pevných látek v tavenině

Rozklad pevných látek nastává nejdříve. Ztráta chemicky vázané vody v kaolinitu probíhá od $500\text{ }^\circ\text{C}$. Produkt dehydratace je velmi reaktivní, takže vstupuje do reakce s CaO , resp. CaCO_3 , podle *Rovnice 1*.



C_2S a CA jsou prvními produkty reakcí v pevném stavu. Začínají se tvořit od $700\text{ }^\circ\text{C}$, za předpokladu, že je směs surovin jemná a dobře promísená. CA vzniká dříve než C_2S . Zároveň se vznikem CA se tvoří C_2F a C_4AF .

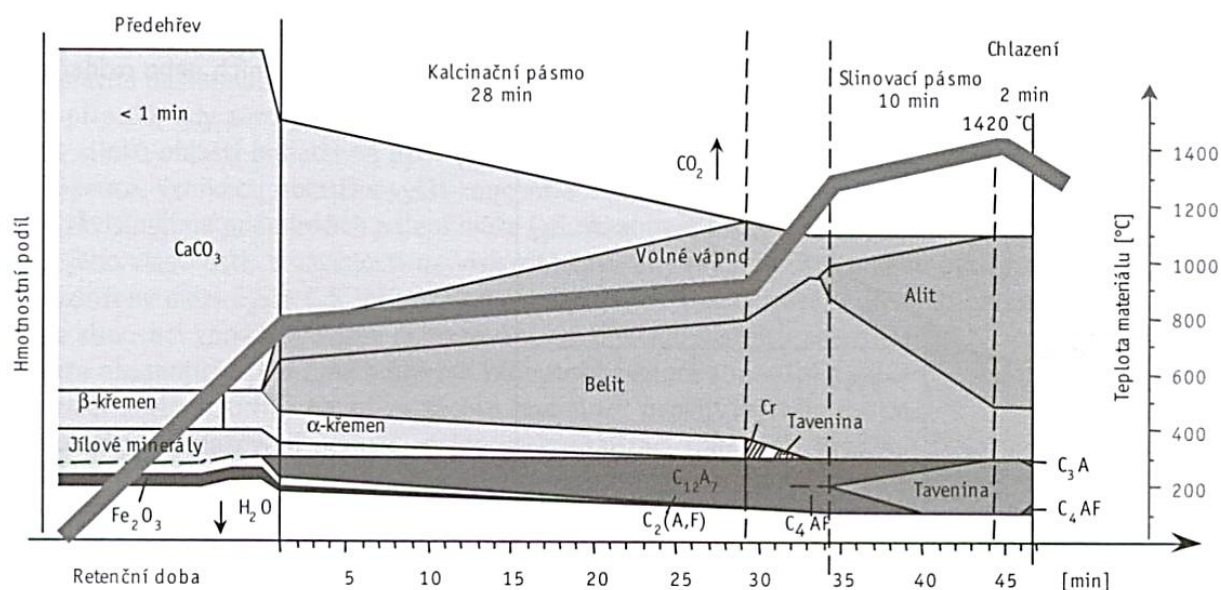
Od $900\text{ }^\circ\text{C}$ probíhá reakce za vzniku C_3A (*Rovnice 2*).



A od $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ se tvoří C_3S (*Rovnice 3*).



Reakce, jimiž vznikají slinkové materiály nabývá dostatečné rychlosti až v rozmezí teplot $1\,350$ až $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$. Tato oblast teplot je nejdůležitější hlavně proto, že zde vzniká slinkový materiál C_3S , který je nositelem typických vlastností portlandského cementu [3]. Celé schéma časového průběhu výpalu a fázových přeměn odehrávajících se v rotační peci je znázorněno na *Obrázku 1*.



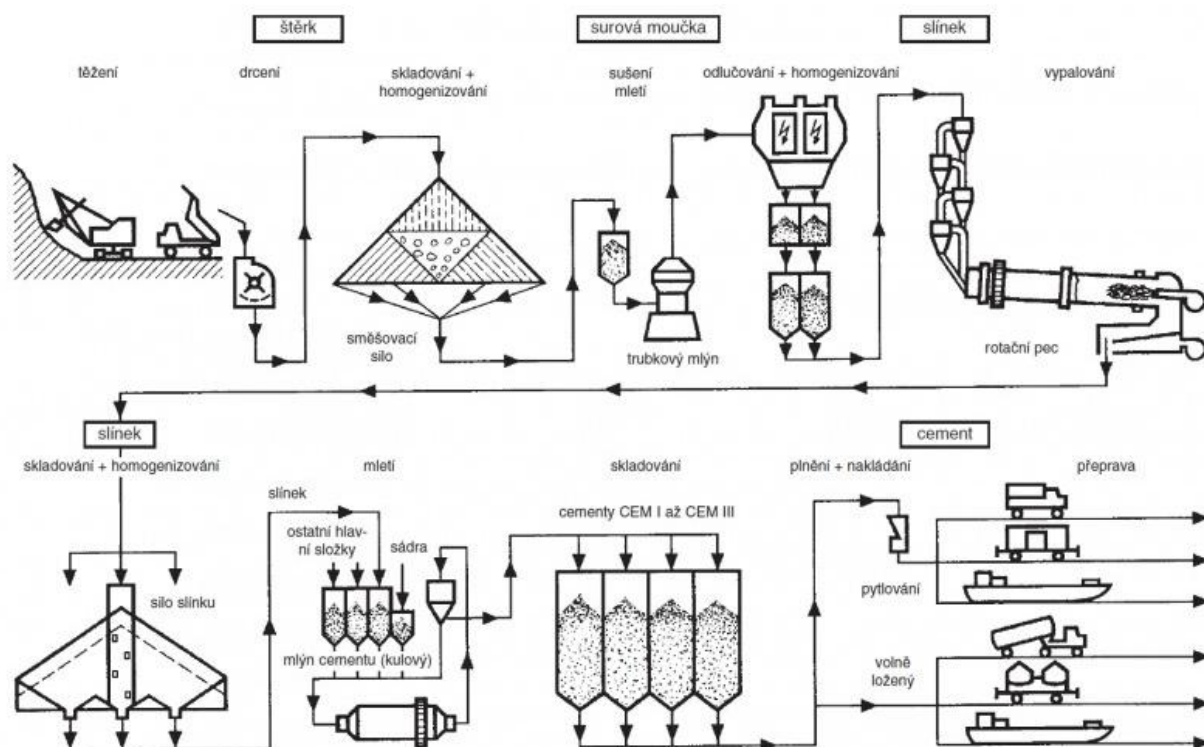
Obrázek 1: Schéma procesů probíhajících v cementářské peci [2]

Pro technologii portlandského slínku je esenciální, aby byly silikátové fáze stabilizovány ve svých vysokoteplotních a tudíž reaktivních formách. Proto je nutno slínek neprodleně po výpalu ve slinovací zóně rotační pece ochladit, čímž zajistíme stabilizaci fázi, které si díky tomu uchovávají své hydraulické vlastnosti. Kdyby bylo ochlazování portlandského slínku pomalé, došlo by k rozkladu fází na směs γ - C_2S a páleného vápna (CaO), což jsou termodynamicky nejstabilnější produkty, které postrádají hydraulické vlastnosti, a proto jsou nežádoucí [2].

Význam přídavku Al_2O_3 a Fe_2O_3 při výpalu portlandského slínku spočívá ve snížení teplot, nutných pro výpal. Aluminátové a feritové fáze tvoří v průběhu slinování taveninu a její přítomnost snižuje teplotu tvorby C_3S urychlením difuze iontů Ca^{2+} do vznikající fáze C_2S [2].

Empiricky byl stanoven ideální obsah taveniny na 12 až 20 %, vztaženo na celkovou hmotnost slinkových fází. Příliš vysoký obsah taveniny způsobuje její uvolňování ze silikátových fází a to má za následek její usazování na stěnách rotační pece, což má za následek její zanášení a ucpávání. Nízký obsah taveniny ale snižuje difuzi Ca^{2+} do C_2S fáze. Takovýto slínek by tudíž obsahoval méně C_3S a více nezreagovaného vápna. Navíc by tento slínek byl velmi abrazivní a rychle by obrousil žáruvzdornou vyzdívku pece [3].

Výsledný portlandský slínek je po výpalu ve formě granulí, které dobře odolávají vlhkosti. Teprve po mletí získá schopnost dostatečně rychlé reakce s vodou a tuhnutí. Do mlýna se při mletí přidává 2 až 6 % sádrovce a případně další složky (např. struska, popílky, pucolány). Výsledným produktem mletí je cement s měrným povrchem minimálně 225 až 400 $m^2 \cdot kg^{-1}$. Jemně mleté cementy rychle hydratují, mají větší počáteční a konečné pevnosti, vyvíjejí větší hydratační teplo a při zpracování jsou plastičtější [2, 3, 7]. Celé schéma výroby cementu je uvedeno na Obrázku 2.



Obrázek 2: Schéma výroby cementu v cementárně [4]

2.1.1.2 Složení portlandského slínku

Slínkových minerálů je možno identifikovat více jak 25 [10], nejvýznamnější z nich jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2: Přehled hlavních složek portlandského slínku [7]

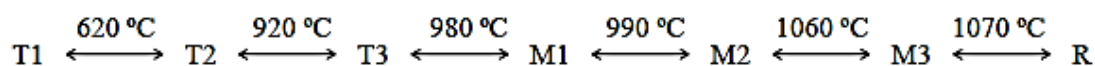
Název	Vzorec	Slovní označení	Obsah [%]	Hydratační teplo [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]	Hydratace
Trikalcium silikát	C_3S	Alit	35 – 75	500	Rychlá
Dikalcium silikát	C_2S	Belit	5 – 40	250	Střední
Tetrakalcium aluminoforit	C_4AF	Celit	9 – 14	420	Rychlá
Trikalcium aluminát	C_3A		3 – 15	910	Velmi rychlá
Oxid vápenatý	CaO	Volné vápno	<4	1160	Pomalá
Oxid hořečnatý	MgO	Periklas	<6		Pomalá

Každá z těchto složek nějak ovlivňuje výsledné vlastnosti cementu tím, že vnáší do cementu svoje charakteristické vlastnosti.

Důležitým aspektem, který může ovlivňovat kvalitu portlandského slínku, je přítomnost minoritních složek z použitých surovin a složení paliva, kde je současným trendem používání čím dál většího podílu alternativních paliv při výpalu. Například při spalování pneumatik dochází ke zvýšení obsahu ZnO , kaly z městských odpadních vod mohou být zdrojem velmi různých minoritních složek, spalování masokostní moučky zvyšuje obsah P_2O_5 . Při spalování některých plastů či odpadních chemikálií se mohou do cementu dostat nadměrná množství chloridů, které následně způsobují korozi železné výztuže [5].

Trikalciumsilikát nabývá pevnosti převážně v počáteční době do 28 dní. Jeho vyšší obsah je proto žádoucí pro rychlé dosažení pevnosti [15]. Alitový cement je proto všeobecně používaným typem cementu. Rovněž rychlovazné cementy mají co nejvyšší obsah C_3S [7].

Trikalciumsilikát se vyskytuje v sedmi polymorfních modifikacích, třech triklinických (T), třech monoklinických (M) a jedné rhomboedrické (R) v závislosti na teplotě a přítomných nečistotách, viz *Obrázek 3* [11].

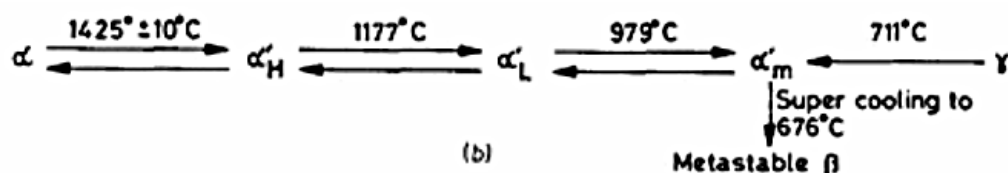


Obrázek 3: Polymorfní modifikace alitu [13]

V průmyslově vyráběných portlandských slíncích se nejčastěji vyskytují modifikace M1 a M3 [13, 18].

Dikalciumsilikát na rozdíl od trikalciumsilikátu hydratuje podstatně pomaleji a výrazněji přispívá k pevnosti cementového kamene až po 30 dnech [6]. Ve zvýšené míře se uplatňuje v belitovém cementu s nízkým hydratačním teplem, jenž se používá při betonáži extrémně masivních konstrukcí (přehradní hráze, základové desky jaderných elektráren), kde je zapotřebí pozvolnější průběh hydratace kvůli postupnému odvodu tepla [7].

Polymorfní modifikace a jejich změny v závislosti na teplotě jsou znázorněny na *Obrázku 4*. Polymorfní modifikace α má hexagonální krystalovou mřížku, modifikace α'_H , α'_L a γ mají orthorhombickou krystalovou mřížku a modifikace β má monoklinickou krystalovou mřížku [12, 14].



Obrázek 4: Polymorfní modifikace belitu [12]

V průmyslových portlandských slínkách se vyskytuje především modifikace β . U rychle chlazených slínek zůstává zachován určitý podíl modifikace α a tyto slínky se vyznačují vysokými pevnostmi. Při chlazení slínku je však nejdůležitější zabránit přeměně modifikace β na γ , jež postrádá hydraulické vlastnosti [17]. Rychlost hydratace jednotlivých modifikací dicalciumsilikátu je různá a klesá v následujícím pořadí: $\alpha\text{-C}_2\text{S} > \alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S} > \beta\text{-C}_2\text{S} > \alpha'_\text{L}\text{-C}_2\text{S}$ [24].

Trikalciumaluminát se vyznačuje zvýšenou reaktivností s vodou, rychlým tuhnutím a tvrdnutím (právě proto se ke slínku při mletí přidává sádrovec jako regulátor tuhnutí) a rychlým vývojem hydratačního tepla. Větší obsah C_3A nepříznivě ovlivňuje odolnost portlandského cementu vůči síranovým vodám a má vliv také na objemové změny cementu [7, 10].

Tetrakalciumaluminoferrit bývá v technické praxi často označována přímo jako brownmillerit. Vyznačuje se pomalejším růstem pevností a nižším vývinem hydratačního tepla. Krystalizuje v orthorhombické krystalové mřížce. [10, 19].

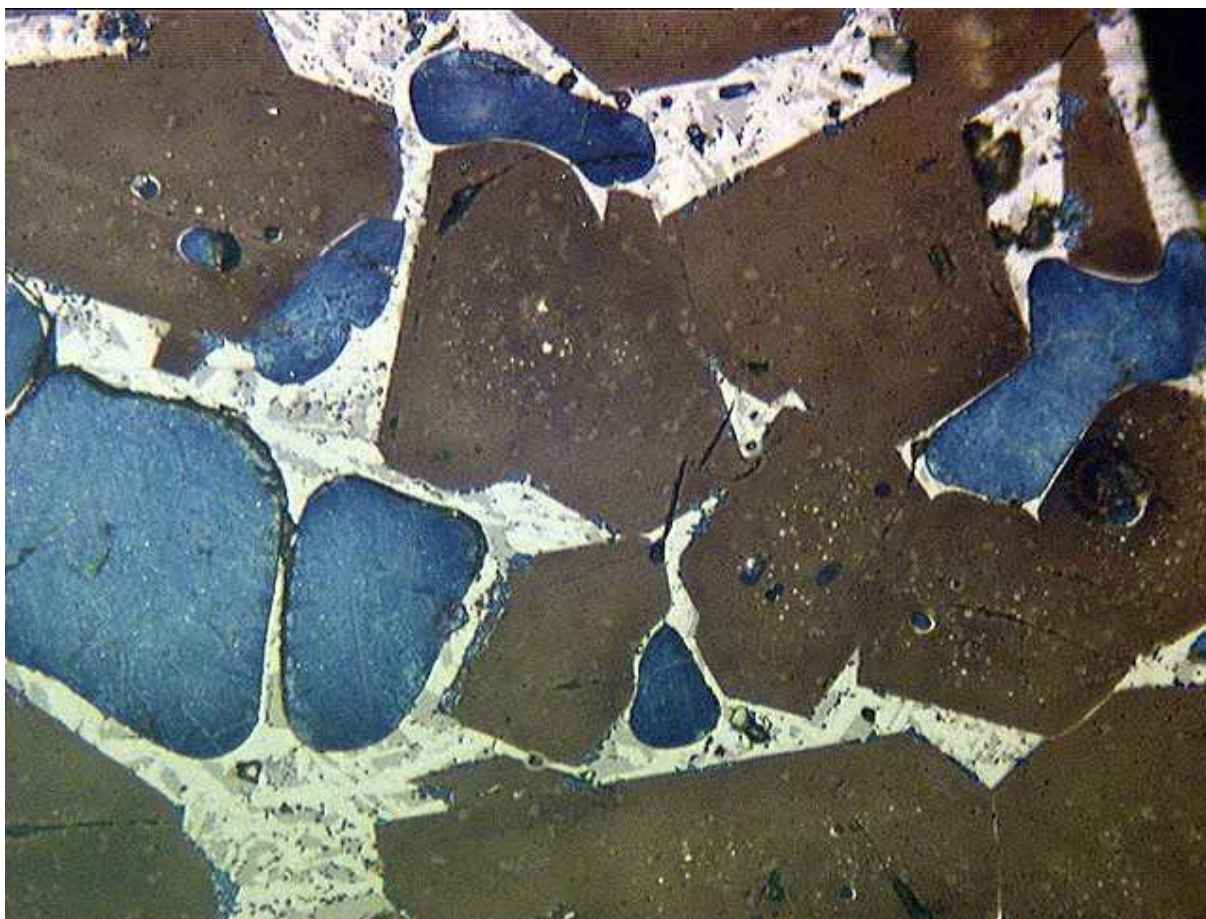
Oxid vápenatý je v malém množství v portlandském slínku přítomen v nevázané formě jako volné vápno. Vzhledem k teplotě výpalu, kterou portlandský linek prochází, je jedná o tzv. mrtvě pálené vlákno, které velmi pomalu hydratuje. K reakci s vodou dochází až po dlouhé době a ta je navíc spojena s objemovou expanzí uvnitř betonu. Tato objemová expanze, způsobená vznikem Ca(OH)_2 , vede k růstu vnitřního napětí uvnitř betonu, což způsobuje vznik trhlin. Příпустné množství volného vápna je proto omezeno na 4 % [3, 7].

Oxid hořečnatý se v portlandském slínku vyskytuje jako volný oxid hořečnatý (periklas). Oxid hořečnatý je nežádoucí ze stejného důvodu jako oxid vápenatý. Rovněž pomalu hydratuje a způsobuje růst vnitřního napětí, které má za následek vznik trhlin. Proto je množství MgO limitováno na 6 % [3, 7].

V portlandském slínku se také vyskytuje sklovitá fáze. Její obsah se obvykle pohybuje mezi 5 až 15 % a je závislý na způsobu a rychlosti chlazení. Je složena převážně z CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , malého množství MgO a oxidů alkalických kovů. Její vyšší podíl zhoršuje melitelnost slínku [20, 21].

2.1.1.3 Mikroskopická struktura portlandského slínku

Na *Obrázku 5* je zobrazena mikroskopická struktura typického portlandského slínku. Velké, hnědě vybarvené krystaly s dobře vyvinutými krystalovými plochami jsou krystaly alitu. Menší, modře vybarvené krystaly s oblými hranami jsou krystaly belitu. Ty se také mohou vyskytovat jako malé krystaly na povrchu alitu anebo je také lze často pozorovat ve formě inkluzí v krystalech alitu. Spojovací amorfnní hmota mezi krystaly alitu a belitu je celit, který je tvořen především alumináty a ferity [3, 16].



Obrázek 5: Mikroskopická struktura portlandského slínku ve výbrusu [16]

2.1.2 Síran vápenatý

Nedílnou složkou portlandského cementu je síran vápenatý, který se používá v různých formách [5]:

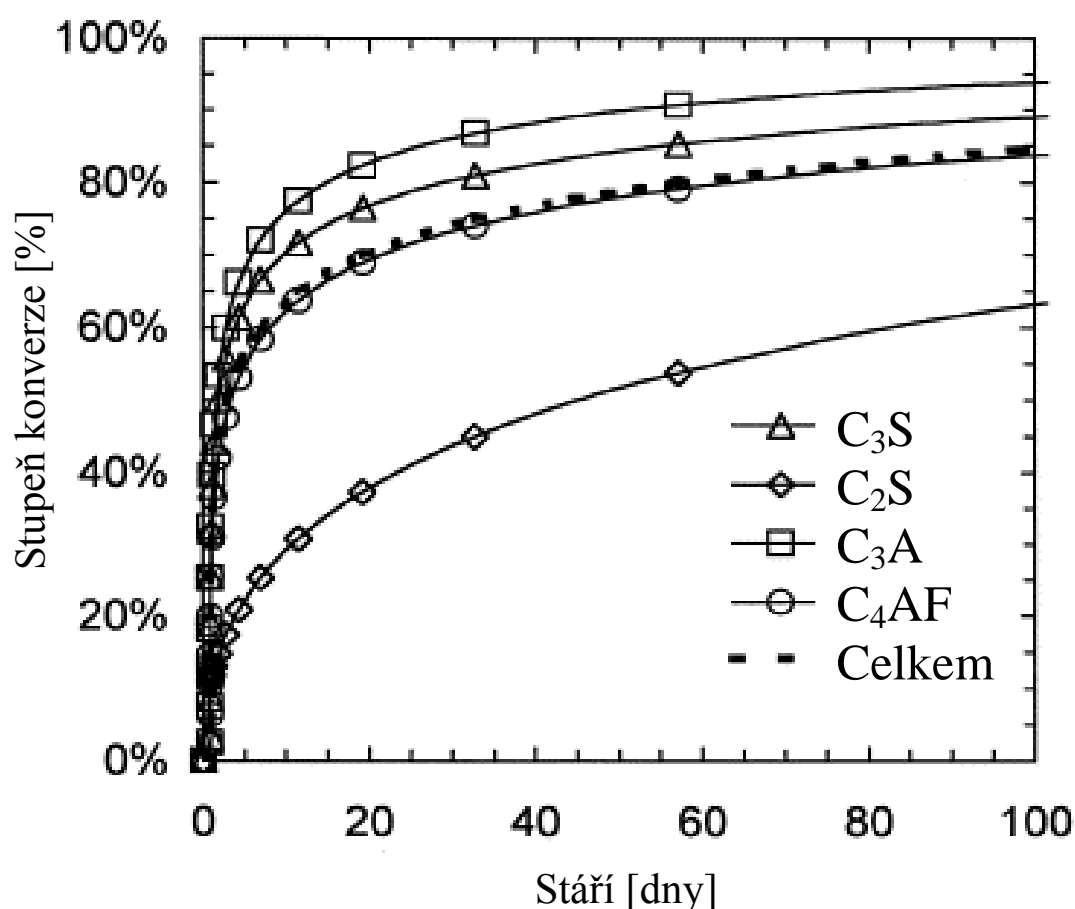
- | | |
|--|---|
| - přírodní krystalický anhydrit | CaSO_4 |
| - sádrovec | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| - hemihydrát (sádra) | $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ |
| - dehydratovaný sádrovec (rozpuštěný anhydrit) | CaSO_4 |
| - technický síran vápenatý (energósádrovec nebo chemosádrovec) | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |

V současnosti nejpoužívanější formou síranu vápenatého je energósádrovec. Vzniká při odsířování spalin v tepelných elektrárnách, a tudíž se jedná o průmyslový odpad. Paradoxně je ale jeho čistota podstatně vyšší, než je tomu u přírodně se vyskytujícího sádrovice. Je možno přidávat i anhydrit či hemihydrát. Podle formy se liší svou rozpustností a rychlostí rozpouštění [2].

2.2 Hydratace portlandského cementu

Hydratace portlandského cementu je velice komplexní a složitý proces, ve kterém se uplatňují fyzikální, chemické i mechanické jevy. Jednotlivé slínkové minerály často reagují vícestupňovým mechanismem nebo několika mechanismy probíhajícími současně. Průběh hydratačních reakcí je závislý nejen na samotném mineralogickém složení cementu, ale také na jemnosti mletí, množství záměsové vody, teplotě a přítomnosti dalších přísad či příměsí. Reakce slínkových minerálů s vodou probíhají v alkalickém prostředí vlivem rozpuštěného Ca(OH)_2 a případných alkálií [2, 7].

Rychlost hydratace jednotlivých slínkových minerálů klesá v následující řadě: $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_2\text{S}$ [22, 23], jak je patrné z *Grafu 1*.



Graf 1: Rychlost hydratace slínkových minerálů [23]

2.2.1 Hydratace silikátů

Při hydrataci silikátů C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ vznikají hydrosilikáty obecného složení $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Tyto hydrosilikáty se často souborně označují jako C-S-H gel. Charakteristickým jevem při hydrataci silikátů je odlučování Ca(OH)_2 a tvorba gelů hydrosilikátů s nižším poměrem CaO/SiO_2 než ve výchozím minerálu. Odloučený Ca(OH)_2 následně krystalizuje ze svého přesyceného roztoku ve formě charakteristických hexagonálních krystalů, viz *Obrázek 8*.

Identifikace přesného složení a struktury hydrosilikátových gelů je obtížná, v literatuře se uvádí řada sloučenin, nejznámější jsou uvedeny v *Tabulce 3* [3, 6, 7].

Tabulka 3: Nejznámější sloučeniny hydrosilikátových gelů

Název	Zkratka	Vzorec	
Tobermorit	$C_5S_6H_5$	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$	$Ca_5(OH)_2Si_6O_{16} \cdot 4H_2O$
Afwillit	$C_3S_2H_3$	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	$Ca_3Si_2O_4(OH)_6$
Hillebrandit	C_2SH	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	$Ca_2SiO_3(OH)_2$
Xonotlit	C_6S_6H	$6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	$Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$
Jennit	$C_9S_6H_{11}$	$9CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 11H_2O$	$Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8H_2O$

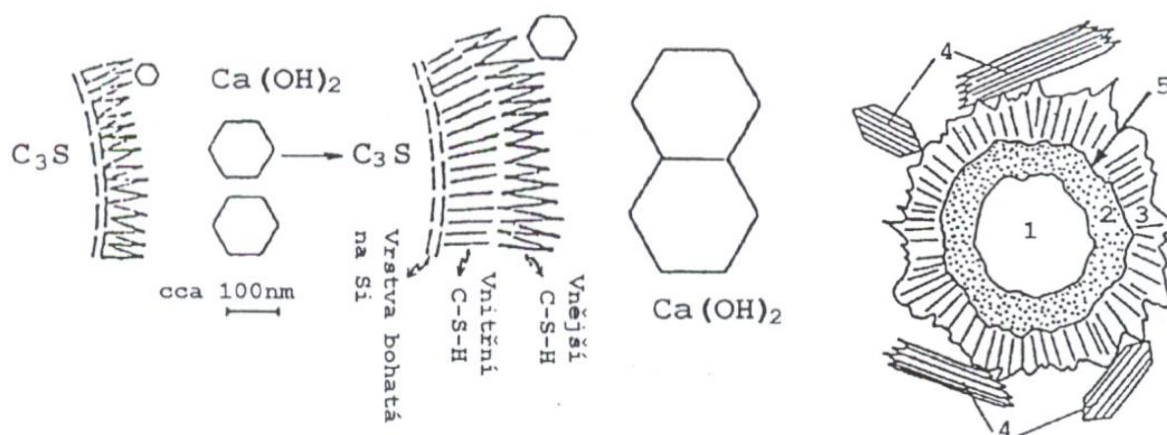
Hydratace silikátů C_3S a β - C_2S lze popsat obecnou rovnicí, kde $a = 2$ nebo 3 [6, 7]:



Hydratující cementová pasta vytváří z hlediska morfologie C-S-H gelu dva zcela odlišné typy. Pokud je $y = 1$, $x = 0,5 - 1,5$ a $z = 0,5 - 2,5$ [6, 7], vzniká hydrosilikátový gel s vysokou hustotou (HD C-S-H), tvořící tzv. vnitřní produkt, který má nižší porozitu a vzniká především na hranici původních zrn. Vyznačuje se nedokonalou krystalickou strukturou vytvářející lístky [27, 28, 29]. Tato kvazikrystalická fáze tvoří nedokonalou, tobermoritu podobnou, strukturu [25].

Je-li $y = 1$, $x = 1,5 - 2,0$ a $z = 1,0 - 4,0$ [6, 7], dochází ke vzniku hydrosilikátového gelu s nízkou hustotou (LD C-S-H), tvořící tzv. vnější produkt. Tato fáze má ještě méně krystalický charakter než fáze HD C-S-H. Má vyšší porozitu a vzniká při vyplňování původních kapilárních pórů [27, 28, 29]. Mikroskopická struktura je zobrazena na *Obrázku 8*. Jeho nejčastější podobou jsou tenká, dutá, svazčitá vlákna [6, 7], jejichž struktura se nejvíce podobá struktuře jennitu [25].

Schématické znázornění vzniku LD a HD C-S-H je patrné na *Obrázku 6*.



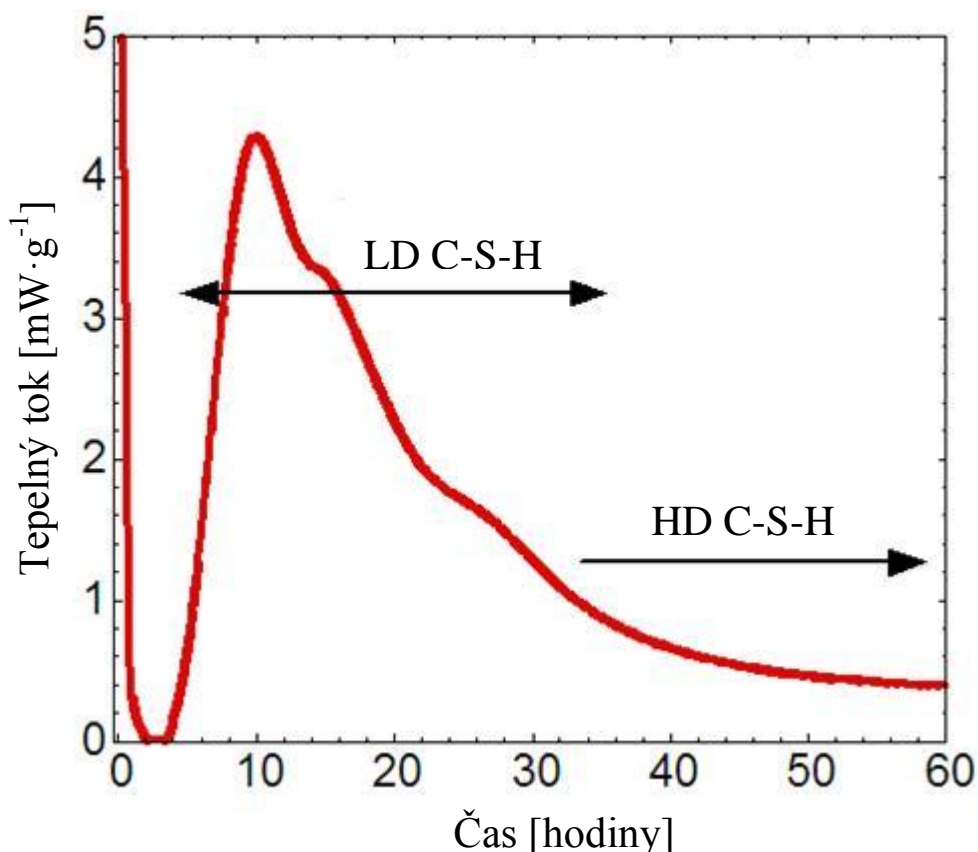
Obrázek 6: Pokročilá stádia hydratace C_3S . Vlevo – růst hydratačních produktů v průběhu střední periody hydratace a zhuštění částic C-S-H gelu v pozdní etapě. Vpravo – schematické znázornění hydratovaného zrna cementu: 1 – nehydratovaný zbytek, 2 – vnitřní C-S-H gel, 3 – vnější C-S-H gel, 4 – hexagonální destičkovité krystaly portlanditu, 5 – hranice zrna na počátku hydratace [29].

Jak C-S-H gel roste směrem ven z cementové částice, nejedná se již o monolitickou fázi, ale vyvíjí si vnitřní systém malých, tzv. gelových, pórů, které jsou až tisíckrát menší, než původní kapilární póry. Ačkoliv voda v gelových není součástí pevné fáze C-S-H gelu z chemického hlediska, je fyzicky izolována a proto se nemůže zapojovat do dalších reakcí s cementovými minerály. To je hlavní důvod pro rozsah obsahu vody v C-S-H gelu, viz výše. [26].

C-S-H gel zabírá výrazně větší objem než původní C_3S a C_2S . To způsobuje, že vrstvy C-S-H gelu expandují směrem ven ze zrn, což zapříčiní propojení jednotlivých vrstev do kontinuální fáze a má za následek tuhnutí a tvrdnutí cementové pasty [26].

Vzhledem k tomu, že se celkový objem cementové pasty nijak výrazně nemění, zvětšování objemu pevných fází má za následek zmenšování objemu kapilárního systému pórů a v případě, že je vodní součinitel dostatečně nízký, tak se časem stane diskontinuálním. To značně sníží propustnost cementové pasty, což výrazně omezí pohyblivost vody a rozpuštěných iontů v kapilárním systému [26].

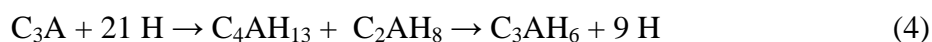
LD C-S-H vzniká rychle během raného stádia hydratace, zatímco HD C-S-H se tvoří pomaleji a to v průběhu dní až týdnů, Obrázek 7. Vzhledem k tomu, že nejdůležitější charakteristikou C-S-H gelu je jeho tendence růst ven ze zrn do pórů, je LD C-S-H gel mnohem významnější než HD C-S-H [26]. Vznik jednotlivých morfologických typů C-S-H gelu je mimo časové závislosti také podmíněn složením fází, přísadami, vodním součinitelem, podmínkami hydratace a ošetřováním. Takto vzniklá struktura C-S-H gelu může vydržet navždy, avšak špatné ošetřování a hydratace za zvýšené teploty (vyšší než $60\text{ }^{\circ}\text{C}$), může vést ke zhroucení struktury LD C-S-H na strukturu s podstatně vyšší hustotou, než měl původní LD C-S-H [30].



Obrázek 7: Časová závislost vzniku LD C-S-H a HD C-S-H [26]

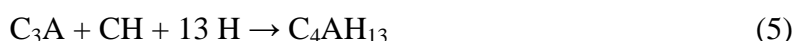
2.2.2 Hydratace aluminátů a feritů

Alumináty mají na rozdíl od silikátů tendenci vytvářet hydroalumináty s výrazně krystalickým charakterem [3]. Konečným stabilním produktem dlouhodobé hydratace C_3A za normálních podmínek v čisté vodě je kubický hydrogranát C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$), který vzniká komplexem hydratačních reakcí s velkým počtem meziproduktů, který lze zjednodušeně zapsat *Rovnicí 4* [6, 7, 22, 26].



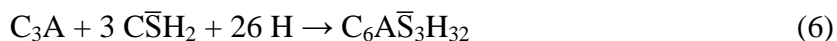
Vzniklý hydrogranát vytváří hexagonální destičkovité krystaly podobné portlanditu [3, 22].

V přítomnosti $Ca(OH)_2$ (obvykle přítomného v důsledku hydratace C_3S) je preferovaný vznik C_4AH_{13} (*Rovnice 5*) a jeho konverze na C_3AH_6 je výrazně inhibována [22].



Ferity a aluminoferity hydratují na poměrně stálý meziprodukt C_4FH_{14} ($4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 14H_2O$). Konečným stálým produktem jsou C_3AH_6 , resp. C_3FH_6 ($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$) a případný přebytek Al_2O_3 utvoří amorfni hydroxid [3].

Problémem při hydrataci portlandského slínku je velice rychlá hydratační reakce C_3A , která uvolňuje velké množství tepla a měla by za následek bleskové tuhnutí cementové pasty. Proto se přidává k portlandskému slínku sádrovec ($C\bar{S}H_2$), který reaguje s C_3A za vzniku ettringitu $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (AFt, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) podle *Rovnice 6* [6, 7, 22, 26].



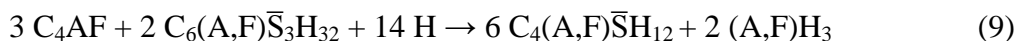
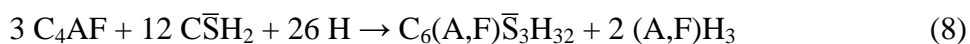
Ettringit je obecně stabilní v intervalu pH od 10,7 do 13,0. [32]. Při nižší koncentraci sádrovce dojde k rozpuštění ettringitu a tvorbě monosulfátu $C_6A\bar{S}H_{12}$ (AFm, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) podle *Rovnice 7* [6, 26].

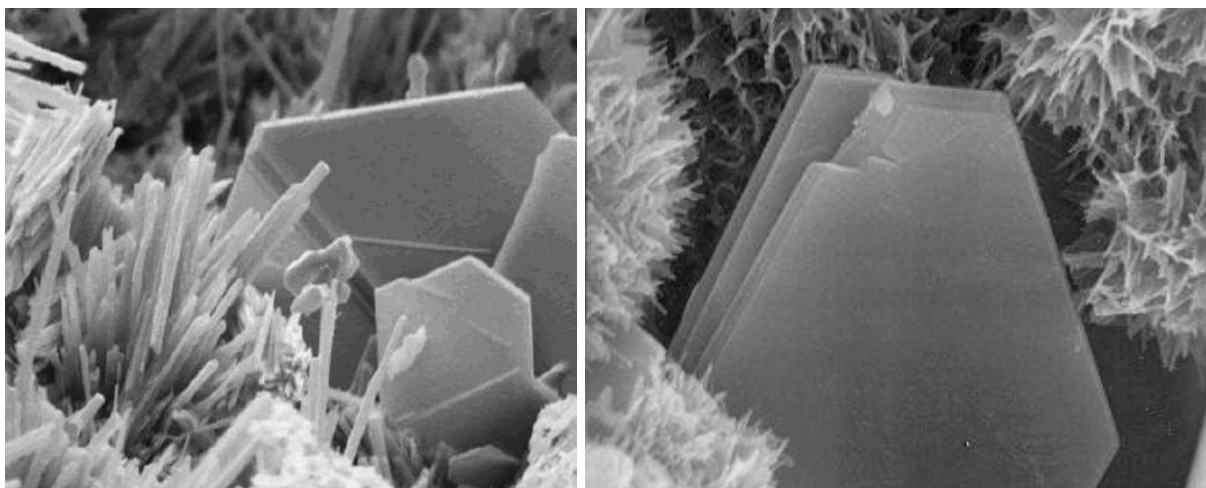


Vznik ettringitu je silně exotermní reakcí a výrazně přispívá k hydratačnímu teplu uvolněnému v počáteční fázi hydratace [26]. Ettringit tvoří charakteristické jehlicovité krystaly hexagonálního průřezu, viz *Obrázek 8*. Jejich vznik kromě složení ovlivňuje také vnější tlak, kdy s rostoucím tlakem vzniká méně ettringitu [31, 33]. Monosulfát tvoří pseudohexagonální destičkovité krystaly podobné portlanditu [34].

Mechanismus inhibice hydratace zrn C_3A spočívá v růstu jemných krystalů ettringitu na povrchu zrn, které ale neovlivňují jejich pohyblivost a tudíž zpracovatelnost. Tímto dojde ke zpomalení hydratační reakce C_3A zrna, dokud nedojde vlivem vyčerpání sádrovce ze směsi k rozpadu ettringitu na monosulfát a opětovnému urychlení hydratace C_3A zrna [7].

Hydratace C_4AF v přítomnosti sádrovce je analogická s hydratací C_3A , avšak probíhá výrazně pomaleji podle *Rovnic 8 a 9* [22].





Obrázek 8: Mikroskopická struktura některých produktů hydratace portlandského slínku. Vlevo – jehlicovité krystaly ettringitu a hexagonální destičkovité krystaly portlanditu [35]. Vpravo – krystaly portlanditu obklopené LD C-S-H gelem [36].

2.2.3 Stádia hydratace

Typická kalorimetrická křivka hydratace portlandského cementu za běžných podmínek je uvedena na *Obrázku 9* a znázorňuje vývin tepla v jednotlivých stádiích hydratace. Časový průběh vzniku a změny objemového podílu jednotlivých fází vznikajících a zanikajících je schématicky znázorněn na *Obrázku 10*. Stádia hydratace se dají rozdělit na pět jednotlivých etap.

2.2.3.1 Preindukční perioda

Preindukční perioda je velmi krátká, asi 10 až 15 minut a představuje smáčení zrn cementu. Vzniklá suspenze má neneutonské reologické chování. V průběhu tohoto stádia jsou z různých fází portlandského cementu (především aluminátů a síranů) uvolňovány ionty do roztoku. Proces rozpouštění je poměrně rychlý a hydratace exotermická. Povrch částic cementu se začíná pokrývat C-S-H gelem vytvořeným z Ca^{2+} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ a OH^- iontů, pocházejících ze silikátových fází slínku, a ettringitem vytvořeným reakcí Ca^{2+} iontů, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, SO_4^{2-} , a OH^- pocházejících z intersticiální fáze a z různých forem síranu vápenatého, přimílaného k portlandskému slínku [2, 6].

2.2.3.2 Indukční perioda

Indukční perioda je charakteristická již jen pomalým uvolňováním hydratačního tepla a růstem viskozity suspenze. Rychle vzrůstající hodnota pH a koncentrace Ca^{2+} iontů v záměsové vodě snižuje spolu s hydráty vytvořenými na povrchu částic rozpustnost fází portlandského slínku. V průběhu tohoto stádia se vytvoří malé množství CSH gelu. Pokud je

v portlandském cementu správně vyvážen poměr mezi množstvím aluminátových fází a síranových iontů, vznikne také malé množství ettringitu. V průběhu indukční periody se záměsová voda stane nasyceným roztokem Ca^{2+} , přesto však nedochází k precipitaci portlanditu pravděpodobně díky malé rychlosti tvorby krystalizačních zárodků v porovnání s konkurenční tvorbou C-S-H gelu. Do jisté míry také dochází k flokulaci zrn. Období indukční periody je ukončeno přibližně za jednu až dvě hodiny [2, 6].

2.2.3.3 Počátek tuhnutí

Hydratace je na konci indukční periody aktivována snížením koncentrace Ca^{2+} iontů v roztoku precipitací portlanditu. Ta nastává v době, kdy v záměsové vodě již prakticky nejsou žádné aniony $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Náhlé snížení koncentrace Ca^{2+} a OH^- iontů opětovně nastartuje rozpouštění všech fází portlandského cementu. Vývoj tepla se zrychlí zpočátku mírně (protože precipitace portlanditu je endotermická reakce), později se rychlost vývoje tepla stále zvyšuje. Počátek tuhnutí většinou spadá do této doby zrychlení vývoje tepla, s výjimkou případů tuhnutí z důvodu tvorby krystalů ettringitu, případně tvorby sádrovce. Hydratované silikátové a aluminátové fáze portlandského slínku začínají mezi částicemi vytvářet vazby, následkem čehož pasta tuhne [2, 6].

2.2.3.4 Tvrdnutí

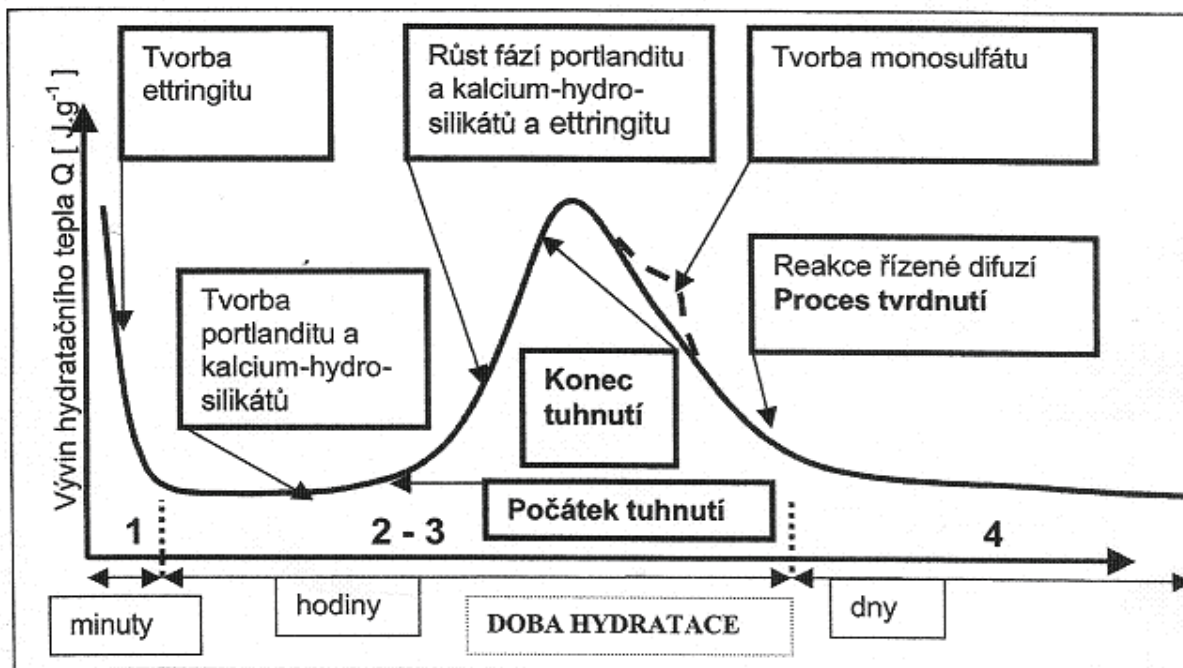
Většina portlandských cementů neobsahuje takové množství síranu vápenatého, které by bylo dostačující na reakci s veškerými aluminátovými fázemi portlandského slínku. V průběhu indukční periody dojde tvorbou ettringitu k vyčerpání SO_4^{2-} iontů. To se stane většinou po 9 až 15 hodin po smíchání cementu s vodou. Poté se ettringit stane nestabilní složkou a dojde k jeho rekrystalizaci za vzniku monosulfátu ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$). Díky reakci se v systému generuje další teplo a dochází k urychlení hydratace silikátových fází [2].

Hydratační produkty utvořené v průběhu prvních stadií jsou označovány jako LD C-S-H gel, protože rostou ze zrn cementu ven, do mezer mezi nimi. Jedná se o porézní a volnou síť vláknitého C-S-H gelu, jehliček ettringitu, destiček monosulfátu a hexagonálních krystalků portlanditu [2].

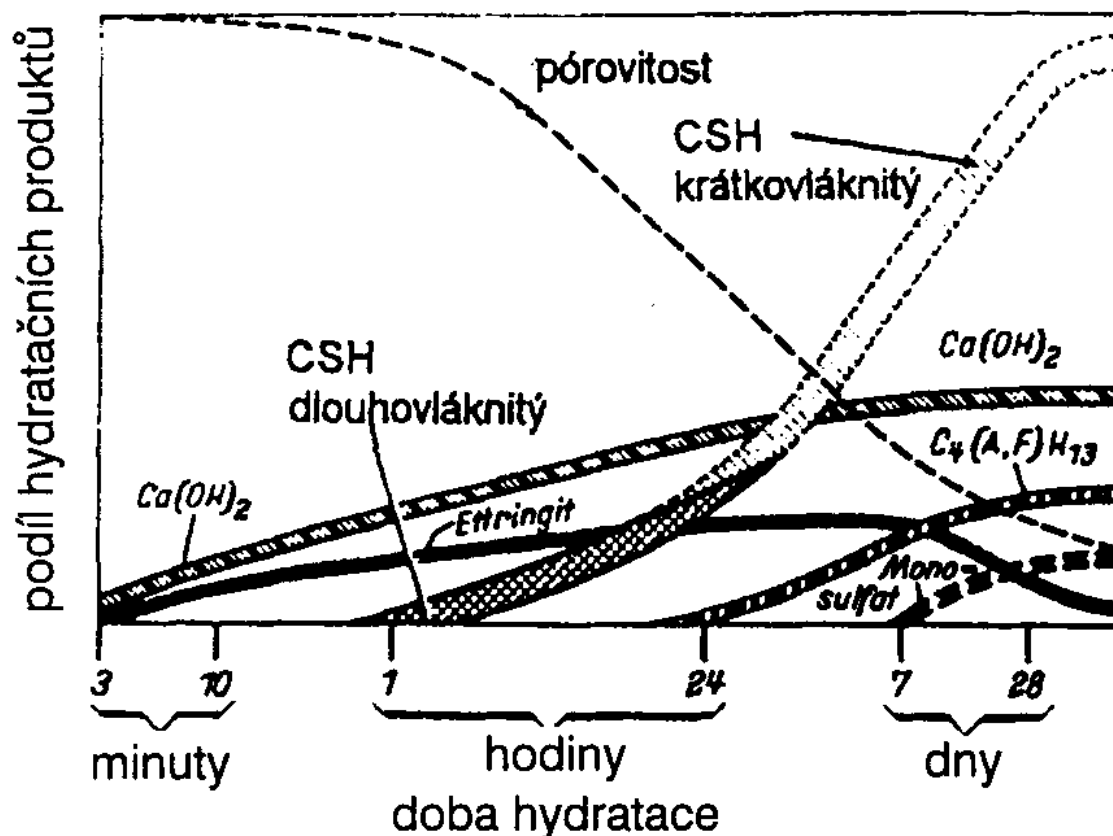
2.2.3.5 Zpomalení hydratace

V tomto stadiu jsou zrna jednotlivých fází slínku pokryta vrstvou hydrátů, která je stále silnější. Molekuly vody obtížněji pronikají touto vrstvou k nezhydratovaným částicím slínku. Hydratace se zpomaluje, protože je z větší části kontrolována rychlostí difúze molekul vody vrstvou nově zformovaných hydrátů. Hydratovaná cementová pasta má vzhled kompaktní amorfni hmoty, kterou označujeme jako HD C-S-H gel [2].

Hydratace portlandského cementu je ukončena buďto ve chvíli, kdy již není v systému přítomna další nezhydratovaná fáze (dobře ošetřený beton o vysokém vodním součiniteli) nebo když voda již nemůže proniknout k nezhydratovaným částicím (velmi kompaktní systémy), případně když již není v systému k dispozici volná voda (při velmi nízkém vodním součiniteli) [2, 6].



Obrázek 9: Vývin hydratačního tepla v průběhu hydratace portlandského cementu [8]



Obrázek 10: Časová změna podílu jednotlivých fází při hydrataci portlandského cementu [6]

2.3 Záměsová voda

Záměsová voda v čerstvém betonu plní dvě stěžejní funkce a to hydratační a reologickou.

Hydratační funkci plní záměsová voda tím, že se podílí na hydrataci cementu, tj. na chemických a fyzikálních pochodech, při kterých beton tuhne a tvrdne. V literatuře se jako minimální vodní součinitel pro úplnou hydrataci portlandského cementu uvádí hodnota 0,4 [2, 6, 7].

Reologickou funkcí vody se rozumí její podíl na tvorbě tvárného čerstvého betonu ve spojení s jeho složkami. Kapilárními silami je zajišťována koheze a viskozitou plastičnost čerstvého betonu [2, 6, 7].

Z technologického hlediska se voda rozděluje na záměsovou, která se dává do betonové směsi přímo při výrobě a na vodu ošetrovací, což je voda zpravidla dodávána ve formě kropení nebo mlžení po zatuhnutí betonu a to po dobu požadovanou pro udržení betonu ve vlhkém stavu [2, 6, 7].

V České republice jsou kritéria, která musí záměsová voda splňovat, stanoveny normou ČSN EN 1008, viz *Tabulka 3*.

Tabulka 4: Kritéria pro hodnocení záměsové vody [37]

Vlastnost	Použitelná bez zkoušky pevnosti v tlaku	Podmíněně použitelná, když pevnost v tlaku vyhovuje
Barva	Bleděžlutá nebo světlejší	Tmavá nebo barevná (červená, zelená, modrá)
Olej a tuk	Pouze stopa	Olejový film nebo emulze
Detergenty	Nízký stupeň pěny, stálá do 2 minut	Hodně pěny, která je stálá nad 2 minuty
Suspendované látky	$< 4 \text{ cm}^3$	$> 4 \text{ cm}^3$
Zápach	Žádný až slabý	Výrazný (H_2S)
pH	> 4	< 4
Obsah chloridů (Cl^-): Prostý beton Železobeton Předpjatý beton	$< 4\,500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ $< 2\,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ $< 600 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$> 4\,500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
Sířany (SO_4^{2-})	$< 2\,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$> 2\,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
Glukóza + Sacharóza	$< 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ + $< 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$> 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ + $> 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
Fosforečnany (P_2O_5)	$< 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$> 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
Dusičnany (NO_3^-)	$< 500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$> 500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
Zinek (Zn^{2+})	$< 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$> 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
Sulfidy (S^{2-})	$< 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$> 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
Olovo (Pb^{2+})	$< 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$< 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	
Humínové látky	Světležlutá nebo světlejší po přidání NaOH	Tmavší než světležlutá

Jediným druhem záměsové vody, který splňuje kritéria uvedená v ČSN EN 1008 bez nutnosti jakýchkoliv zkoušek je pitná voda. Použitelná pro výrobu betonu může být též voda užitková, přírodní podzemní voda i povrchová voda, pokud neobsahuje nepřipustné množství solí a neobsahuje látky organického původu (cukry, huminové látky, rašelinu, částice uhlí), které by mohly negativně ovlivňovat hydrataci cementu. Nepřipustné je rovněž znečištění vody tuky a oleji. Obsah škodlivin ve vodě, která není deklarována jako pitná, je nutno pravidelně kontrolovat zkouškami [7, 9, 37].

Je dovoleno také používat i vodu recyklovanou (tzv. kalovou), získanou z výroby betonu (např. z uzavřeného technologického cyklu při výrobě transportbetonu), obdobně jako znovu používané kamenivo – z čištění bubnů autodomíchávačů, čerpadel a výplachu mísicího

centra. Požaduje se ale pravidelná kontrola objemové hmotnosti kalové vody, která nemá být vyšší než $1\,010\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. V případě použití recyklované vody pro konstrukční betony nesmí tato voda obsahovat vyšší podíl cementového ani jiného kalu, zbytky provzdušňujících přísad, odstraňovačů ztvrdlého betonu a olejů. S ohledem na uvedené skutečnosti je nutno kvalitu a vlastnosti recyklované vody zohlednit při návrhu a výrobě betonové směsi – možné kolísání jemných částic v betonu a dosažení požadované konzistence čerstvého betonu. Periodicky musí být prováděn chemický rozbor této vody. Použití kalové vody musí být upraveno zvláštním předpisem pro výrobu betonu. Zásadně nesmí být používána v případě, bude-li dávkována do čerstvého betonu provzdušňující přísada nebo při výrobě vysokopevnostních betonů [7, 9, 37]. Použitelnost jednotlivých druhů vod a četnost zkoušek jsou uvedeny v *Tabulce 5*.

Tabulka 5: Klasifikace druhů vod a četnost jejich zkoušek [9]

Druh vody	Použití jako záměsová voda	Četnost zkoušek
Pitná	Použitelná bez zkoušení	Nezkouší se
Voda získána při recyklaci	Nutno ověřit použitelnost	Objemová hmotnost vody jednou denně
Podzemní voda	Nutno ověřit použitelnost	Před prvním použitím, následně minimálně jednou měsíčně
Povrchová voda	Nutno ověřit použitelnost	
Odpadní průmyslová voda	Nutno ověřit použitelnost	
Mořská voda	Do betonu bez výztuže, obecně není vhodná pro výrobu železobetonu a předpjatého betonu	Před prvním použitím a následně minimálně jednou ročně nebo v případě potřeby
Brakická (poloslaná) voda		
Splašková voda	Není vhodná do betonu	

Průměrná pevnost v tlaku těles vyrobených z betonu, vyrobených se zkoušenou vodou, musí mít nejméně 90 % průměrné pevnosti v tlaku odpovídajících těles, vyrobených s destilovanou nebo deionizovanou vodou. Počátek doby tuhnutí nesmí být kratší než jedna hodina a nesmí se lišit o více než 25 % od počátku doby tuhnutí zjištěné na cementové kaši připravené s destilovanou nebo deionizovanou vodou. Konec tuhnutí nesmí být delší než dvanáct hodin a nesmí se lišit o více než 25 % od konce tuhnutí, zjištěného na cementové kaši připravené s destilovanou nebo deionizovanou vodou [37].

V záměsové vodě se připouští značné množství síranových iontů (do $2\,000\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). To je množství, které by v případě, že by se jednalo o vodu následně působící na hotovou betonovou konstrukci, vyžadovalo použití betonu se síranovzdorným cementem, ve kterém je výrazně snížen obsah aluminátů. Síraný reagují s AFm za opětovného vzniku ettringitu. Tato změna je provázena výraznou objemovou expanzí, která způsobuje vznik trhlin a narušuje

spojení mezi cementovým kamenem a kamenivem. To má za následek pokles pevnosti [38]. V záměsové vodě však nemá takováto koncentrace síranových iontů žádný škodlivý účinek. Na počátku hydratace je v betonu přítomné podstatně významnější množství sádrovce, přidávaného do cementu úmyslně za účelem regulace rychlosti jeho tuhnutí [7].

Při výrobě železobetonu a zejména předpjatého betonu se vyžaduje zvlášť pečlivě sledovat obsah chloridových iontů ve vodě. Chloridy jsou schopny rychlé migrace a mohou být zavedeny do betonu ošetřující vodou nebo i z okolního prostředí [7]. Hlavním nebezpečím přítomnosti chloridů ve ztvrdlém betonu je depasivace ocelové výztuže. Následně za přítomnosti kyslíku a vlhkosti začne docházet ke korozi ocelové výztuže. Vznikající korozní produkty mají několikanásobně větší objem, než původní kov a to způsobí vznik trhlin a později vede i k odlupování krycí vrstvy betonu, ke změnám v soudržnosti oceli s betonem a současně i k zmenšení efektivní plochy výztuže s možnými důsledky pro tuhost, únosnost a životnost konstrukce [39].

Přítomnost cukrů v záměsové vodě je nežádoucí, neboť ovlivňují počátek tuhnutí a tvrdnutí. S rostoucí koncentrací cukru až do koncentrace 0,15 % z váhy cementu se prodlužuje počátek tuhnutí a to až o dvě hodiny. S následnou rostoucí koncentrací dochází naopak k urychlování počátku tuhnutí a to až do koncentrace 0,60 %, kdy dochází k bleskovému tuhnutí. Přítomnost cukru v záměsi ale nemá výrazný vliv na výslednou pevnost [40, 41].

Další látky, jež se mohou vyskytovat v záměsové vodě, jsou uhličitany a hydrogenuhličitany sodné a draselné, které způsobují urychlení tuhnutí, obzvláště pak uhličitany sodný. Pokud jsou přítomny v dostatečně vysokých koncentracích, tak mají i nepříznivý vliv na výslednou pevnost betonu. Z dalších anorganických solí stojí za zmínku soli manganu, zinku, mědi a olova, které mají negativní vliv na pevnost betonu a obzvláště pak soli olova jsou v tomto ohledu nejvíce aktivní. Přítomnost dusičnanu olovnatého má naprosto destruktivní účinky. Dále sodné soli, jodičnan, fosforečnan, arseničnan, boritan a sulfid, výrazně snižují počáteční pevnosti a sulfid sodný je nežádoucí už při velmi nízkých koncentracích (100 ppm). Za zmínku ještě stojí chlorid vápenatý, který urychluje jak tuhnutí, tak tvrdnutí [42].

Nevhodné pro výrobu a ošetřování betonu jsou obvykle všechny odpadní a splaškové vody a také vody brakické a mořské. Některé průmyslové odpadní vody jsou použitelné za předpokladu častých chemických a mechanických testů [7,9].

Kvalita vody je tedy pro výrobu betonu stěžejní. Obecným trendem je, že s rostoucím množstvím rozpuštěných klesají mechanické vlastnosti vzniklého betonu, přičemž může, ale nemusí docházet ke změnám počátku tuhnutí a tvrdnutí. Dalo by se tedy doporučit používání pouze té nejčistší dostupné vody, ale vzhledem k celosvětově stále většímu nedostatku čisté a pitné vody je současným trendem čím dál větší snaha o využívání různých druhů vod odpadních, recyklovaných a mořských [43, 44, 47].

Odpadní vody z výroby transportbetonu jsou silně alkalické. Jejich pH je vždy vyšší než 11,5 a proto představují pro životní prostředí nebezpečný opad. Nicméně při jejich použití jako záměsové vody se neobjevily žádné výrazné rozdíly v časech počátku tuhnutí a tvrdnutí a nebyly pozorovány žádné výrazné změny v mechanických vlastnostech, oproti vzorkům připravených s deionizovanou vodou [45].

Použití mořské jako záměsové vody je značně nevypočitatelné. Při použití vzorků z různých míst docházelo jak ke zrychlení i zpomalení tuhnutí a tvrdnutí, ke snížení a v některých případech i ke zvýšení pevnosti. Obecně se však mořská voda ukázala jako nevyhovující v drtivé většině případů a proto není její použití možné bez předchozího testování. Vzhledem ke vždy se vyskytující vysoké koncentraci chloridů je mořská voda naprosto nevhodná pro výrobu železobetonu a předpjatého betonu [46, 48].

2.4 Popis použitých metod

2.4.1 Mechanické vlastnosti

Pevnost materiálu je dána nejvyšší hodnotou napětí při jeho porušení. Ve své podstatě tedy určuje schopnost materiálu odolávat účinku vnějších sil, aniž by došlo k samotnému porušení daného materiálu. Materiály na bázi portlandského cementu se chovají jako materiály křehké a proto v nich dochází pouze k elastické deformaci (plastická deformace je naprosto zanedbatelná). Při zvyšování síly působící na vzorek dochází k elastické deformaci ve vzorku, která končí tzv. křehkým lomem po překročení limitního napětí. Obecně lze pružnou deformaci křehkého tělesa v celém rozsahu pevnosti, například při namáhání v tahu, vyjádřit Hookovým zákonem [5]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

kde: σ – působící napětí [Pa]

E – Youngův modul pružnosti v tahu [Pa]

ε – relativní deformace

U vzorků byla stanovována pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu pomocí hydraulického lisu pro mechanické testování BETONSYSTEM DESTTEST 3310. Stanovení se řídí normou ČSN EN 196-1. Pevnosti byly měřeny po jednom, sedmi a 28 dnech.



Obrázek 11: Hydraulický lis pro mechanické testování BETONSYSTEM DESTTEST 3310 [49]

2.4.1.1 Pevnost v tlaku

Pevnost materiálu je nejdůležitější konstrukční vlastností a lze ji definovat jako schopnost materiálu vzdorovat vzniklým napětím. Je vyjadřována jako hodnota mezního napětí v materiálu při porušení celkové soudržnosti jednotlivých fází ve vzorku, v prvku nebo v konstrukci [5].

2.4.1.2 Pevnost v tahu za ohybu

Principem zkoušky je stanovení napětí, při kterém dojde k porušení zkušebního tělesa v prostém tahu. Je dáno poměrem největší dosažené síly a velikosti tažného průřezu tělesa. Těleso se umístí na válečky a je namáháno ve třech bodech [5].

2.4.2 Isoperibolická kalorimetrie

Velmi dobré a reprezentativní výsledky při měření hydratačního procesu se dají získat použitím vícemístného isoperibolického kalorimetru. Tato jednoduchá metoda umožňuje současné měření procesu hydratace několika vzorků najednou a zároveň umožňuje určení

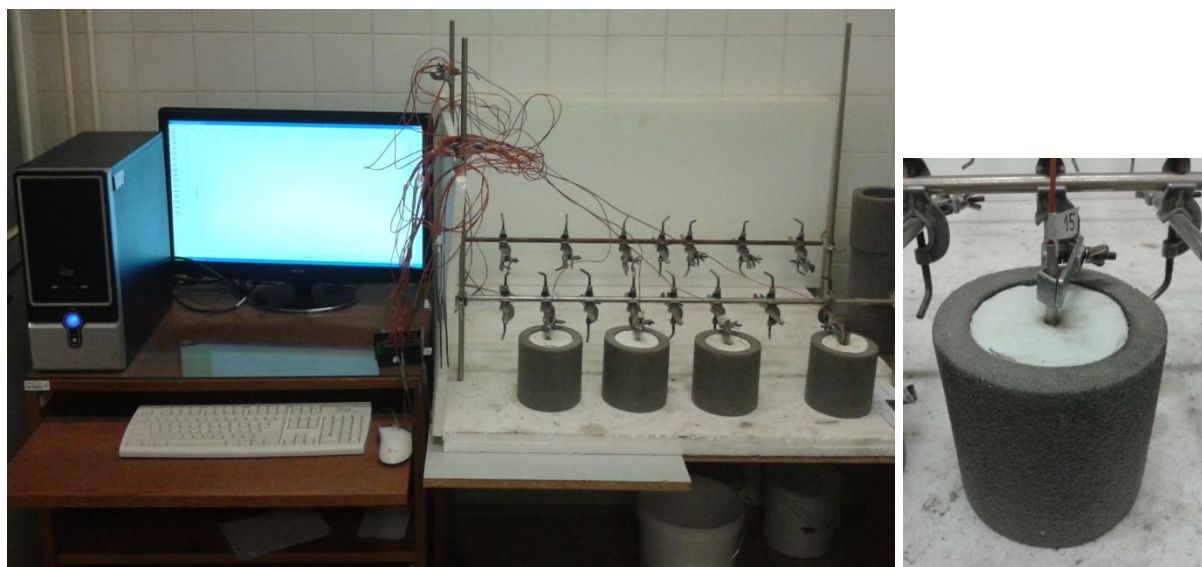
začátku tvrdnutí. Takto je možno sledovat vliv složení a množství jednotlivých komponent směsi cementové pasty [50, 51, 55].

Z naměřených dat hydratační křivky lze stanovit maximální teplotu, což je nejvyšší naměřená teplota v průběhu hydratace. Počátek tvrdnutí je čas dosažení maximální teploty. Indukční periodu lze popsat jako čas od přidání vody do počátku maxima druhého píku hydratační křivky. Počátek tuhnutí je čas, který odpovídá času počátku maxima druhého píku hydratační křivky [50, 51, 55].

Pro měření se využívají 200 ml kelímky z pěnového polystyrenu s dostatečným množstvím vzorku (300 g). Ty se poté vloží do termoizolačního obalu, který je poté volně umístěn v laboratoři. Následně je do vzorku zavedeno teplotní čidlo, které je napojeno na počítač zaznamenávající teplotu uvnitř vzorku v pravidelných časových intervalech. Kalorimetr je vhodné situovat ve stíněné laboratoři s konstantní teplotou [52].

Nejpodstatnější částí kalorimetru je termoizolační obal, který zabraňuje výměně tepla hydratujícího vzorku s okolím. Adiabatická kalorimetrie simuluje chování tvrdnoucího betonu uvnitř masivního bloku, zatímco isoperibolické měření prováděné bez jakékoliv izolace nádoby simuluje podmínky na povrchu bloku [52].

Velkou výhodou isoperibolického kalorimetru je velice jednoduchá konstrukce, která nevyžaduje žádnou speciální údržbu. Srdcem celého přístroje je měřicí karta, jež spojuje teplotní čidla s počítačem [52].



Obrázek 12: Vícemístný isoperibolický kalorimetr - vlevo, detail měřicí komory – vpravo

2.4.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza slouží k určení krystalové struktury. Krystaly se ozařují monochromatickým svazkem RTG záření a je pozorován difrakční obraz. Dopadající (primární) záření se pružně rozptyluje na elektronech měřeného krystalu a vzniká

difraktované (sekundární) záření. Důsledky tohoto jevu lze popsat pomocí Braggovy rovnice jako reflexe primárního svazku na rovinách, které prokládají krystalovou strukturu [53, 54]:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

kde: n – řád reflexe (1, 2, 3, ...)

λ – vlnová délka rentgenového záření [m]

d – mezirovinná vzdálenost krystalu [m]

θ – Braggův úhel

Reflektující roviny se v krystalu rozlišují hodnotami Millerových indexů hkl . Difrakční obraz krystalu ale není mikroskopickým obrazem jeho vnitřní struktury. Analyticky využitelnými veličinami jsou intenzity a úhly jednotlivých difrakcí, z nichž mohou některé difrakce systematicky vyhasínat. Z poloh difrakcí lze stanovit rozměry elementární buňky, z intenzit lze určit upřesněné pozice atomu a jejich teplotně-vibrační parametry a ze systematického vyhasínání je možno identifikovat prostorovou grupu [53, 54].



Obrázek 13: Rentgenový difraktometr EMPYREA [49]

2.4.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronové mikroskopy jsou optické přístroje, které místo světelného svazku používají elektrickým polem urychlené elektrony a místo skleněných čoček jsou použity čočky elektromagnetické. Aby nedocházelo k interakcím elektronů s atmosférou, která ovlivňuje dráhu letících elektronů, musí být pozorovaný vzorek i svazek elektronů umístěn ve vakuu. Jednou z hlavních charakteristik mikroskopů je mezní rozlišovací schopnost, jež je úměrná vlnové délce použitého záření. Elektronové záření pracuje s podstatně kratší vlnovou délkou (0,01 až 0,001 nm), než má viditelné světlo a to umožňuje dosáhnout mnohem vyššího rozlišení [56].

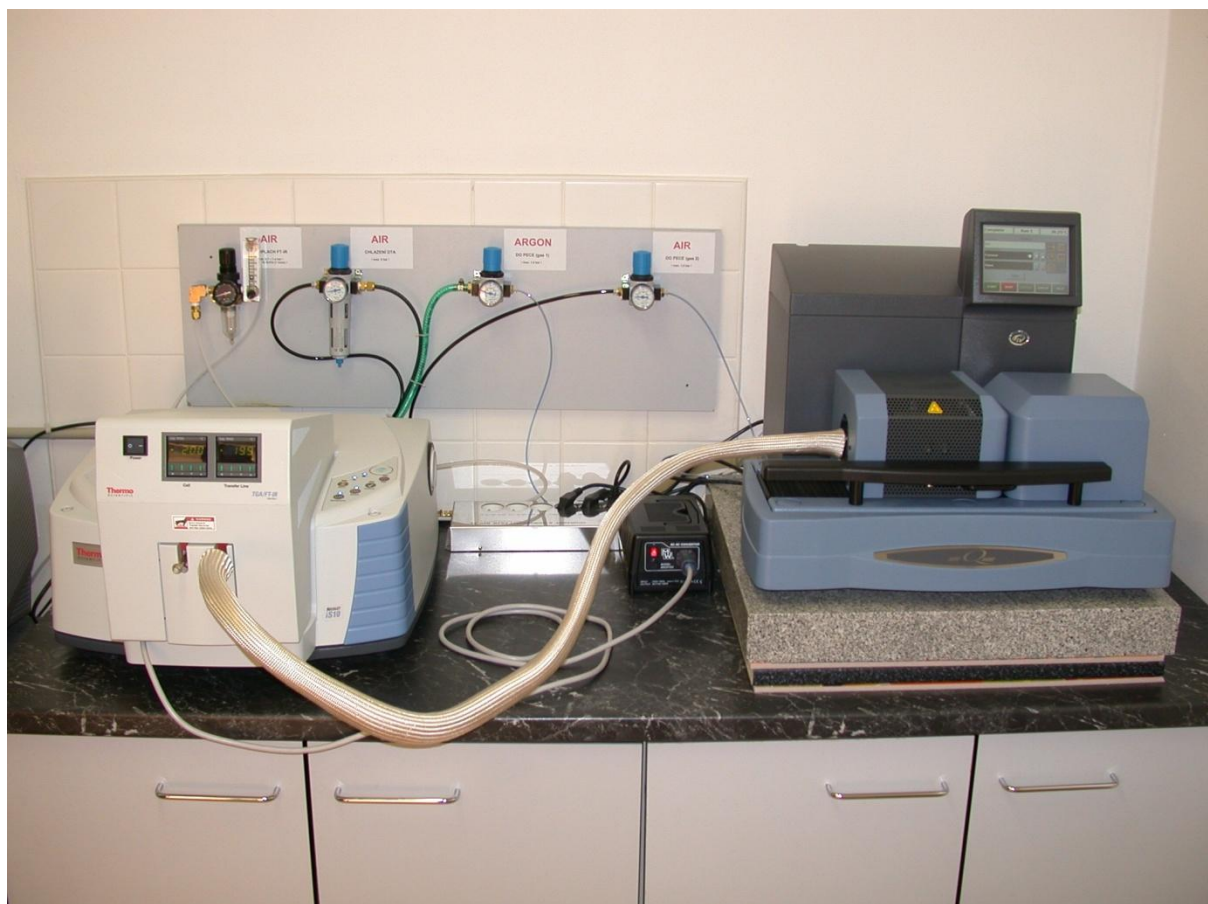
Skenovací elektronový mikroskop používá odražené či sekundární elektrony, a proto lze pomocí něj zobrazit jen povrchy pozorovaných vzorků. Jeho výhodou je především velká hloubka ostrosti. Množství dějů, které se odehrávají na vzorku při dopadu primárního paprsku, může poskytnout veliké množství dodatečných informací a pomocí rentgenového záření či katodoluminiscence lze určit složení preparátu a kvantitativní zastoupení prvků. Skenovací mikroskop zachytává signály, které preparát uvolnil do prostoru nad ním, tedy především odražené a sekundární elektrony, ze kterých poté skládá samotný obraz povrchu. Primární paprsek je koncentrován do co nejmenšího hrotu, s nímž je pak pohybováno v řádcích. Stěžejním procesem pro tvorbu obrazu je detekce sekundárních elektronů. Díky jejich nízké energii se z vyšších částí vzorku dostane do detektoru více elektronů než z nižších, a tím je kódována topologie zobrazovaného objektu [57].



Obrázek 14: Rastrovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS 20 [49]

2.4.5 Diferenční termická analýza (DTA)

Podstatou diferenční termické analýzy je měření rozdílu teplot mezi dvěma materiály v závislosti na teplotě nebo času. Vzorek a referenční látka jsou umístěny symetricky do měřicí komory, v níž je teplota řízena přednastaveným teplotním programem a rozdíly v teplotách mezi vzorkem a srovnávací látkou jsou měřeny pomocí termočlánku. Rozdíl teplot mezi nimi vzniká na základě fyzikálních a chemických procesů ve vzorku, referenční látka (nejčastěji korund) by měla být v použitém teplotním rozsahu neměnná. Výstupem měření je DTA křivka. Na ní lze sledovat různé procesy probíhající v látce jako exotermické a endotermické píky. Endotermické píky jsou odezvou na redukci, dehydrataci, změny skupenství a mnohé reakce chemického rozkladu. Exotermické píky vyjadřují krystalizaci, oxidaci, mnohé polymorfní přeměny a některé reakce chemického rozkladu. Z DTA křivky můžeme rovněž zjistit množství reakčního tepla. Plocha píku je totiž přímo úměrná reakčnímu teple [58, 59].



Obrázek 15: TA INSTRUMENTS Q600 a THERMO NICOLET IS10 [48]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použitý materiál

Aceton p.a., Penta

Amoniak vodný roztok 25 – 29 %, Penta

Bílé vápno CL 90-S Vitošov

Kyselina sírová 96% p.a., Lach-Ner

Portlandský cement CEM I 42,5 R z cementárny Mokrá (technický list je uveden v *Příloze 1*)

3.2 Použité přístroje

Hydraulický lis pro mechanické testování BETONSYSTEM DESTTEST 3310

Rastrovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS 20

pH metr WTW INOLAB PH 7310 s elektrodou WTW SENTIX 81

Rentgenový difraktometr PANALYTICAL EMPYREA

DTA/TGA analyzátor TA INSTRUMENTS Q600

Vícemístný isoperibolický kalorimetr

3.3 Příprava vzorků

Nejprve byla připravena směs cementu a záměsové vody o daném složení a pH. Vodní součinitel byl vždy 0,4. Tato směs byla připravena pomocí laboratorní míchačky. Směs se nejprve míchala jednu minutu na nízké otáčky, následně bylo míchání přerušeno, stěrkou bylo očištěno míchadlo a stěny míchací nádoby. Pak bylo pokračováno v míchání opět po dobu jedné minuty při nízkých otáčkách a následně byly zvýšeny otáčky na střední úroveň opět na dobu jedné minuty. Po umíchání cementové pasty byl stanoven její rozliv pomocí setřesnéo stolku. Poté bylo odebráno 300 g do kelímku z pěnového polystyrenu, který se použil na kalorimetrické měření. Zbytek cementové pasty byl následně naplněn do ocelových forem na přípravu zkušebních trámečků o rozměrech 20 x 20 x 100 mm. Formy naplněné cementovou pastou byly poté upraveny zvibrováním na vibračním stole po dobu 30 sekund a byly zabaleny do polyethylenových fólií po dobu jednoho dne. Po uplynutí jednoho dne byly trámečky odformovány a byly uloženy do vlhkostní komory při 20 °C, dokud nebyly použity na testování mechanických vlastností. Po těchto testech bylo z každého vzorku vybráno několik úlomků, které byly důkladně promyty acetonem, vysušeny v sušárně a uskladněny v exsikátoru, kde zůstaly, dokud nebyly použity k elektronové mikroskopii, před kterou byl jejich povrch ještě pozlacen. Zbytky jednoho trámečku po mechanickém testování byly rozemlety ve vibračním mlýně. Tento prášek byl nasypán do prachovnice, do které byl přidán aceton, důkladně protřepán, zfiltrován na Büchnerově nálevce, vysušen v sušárně a následně v exikátoru, dokud nebyl použit pro měření XRD a DTA.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Měření rozlivu

Konzistence jednotlivých směsí byla stanovena dle ČSN EN 1015-3 pomocí setřesného stolku. Rozlivy jednotlivých směsí jsou uvedeny v *Tabulce 6*. Průměrný rozliv byl 236 mm.

Tabulka 6: Rozliv jednotlivých směsí

Vzorek	Použitá chemikálie	pH záměsové vody	Vertikální rozliv [mm]	Horizontální rozliv [mm]
1S	H ₂ SO ₄	0,959	240	235
3S	H ₂ SO ₄	2,758	235	235
5S	H ₂ SO ₄	4,450	235	235
9A	NH ₃	8,974	235	235
11A	NH ₃	10,925	240	235
9C	Ca(OH) ₂	8,807	235	240
11C	Ca(OH) ₂	10,806	235	235
13C	Ca(OH) ₂	12,771	235	240
7U	Ultračistá voda	7,039	240	235
D	Deionizovaná voda	6,510	235	240
V	Vodovodní voda	7,567	235	235

Na základě naměřených dat bylo zjištěno, že se změnou pH nedošlo k výrazným změnám v rozlivu cementové pasty a tudíž nebyl prokázán vliv pH záměsové vody na rozliv této pasty.

4.2 Mechanické vlastnosti

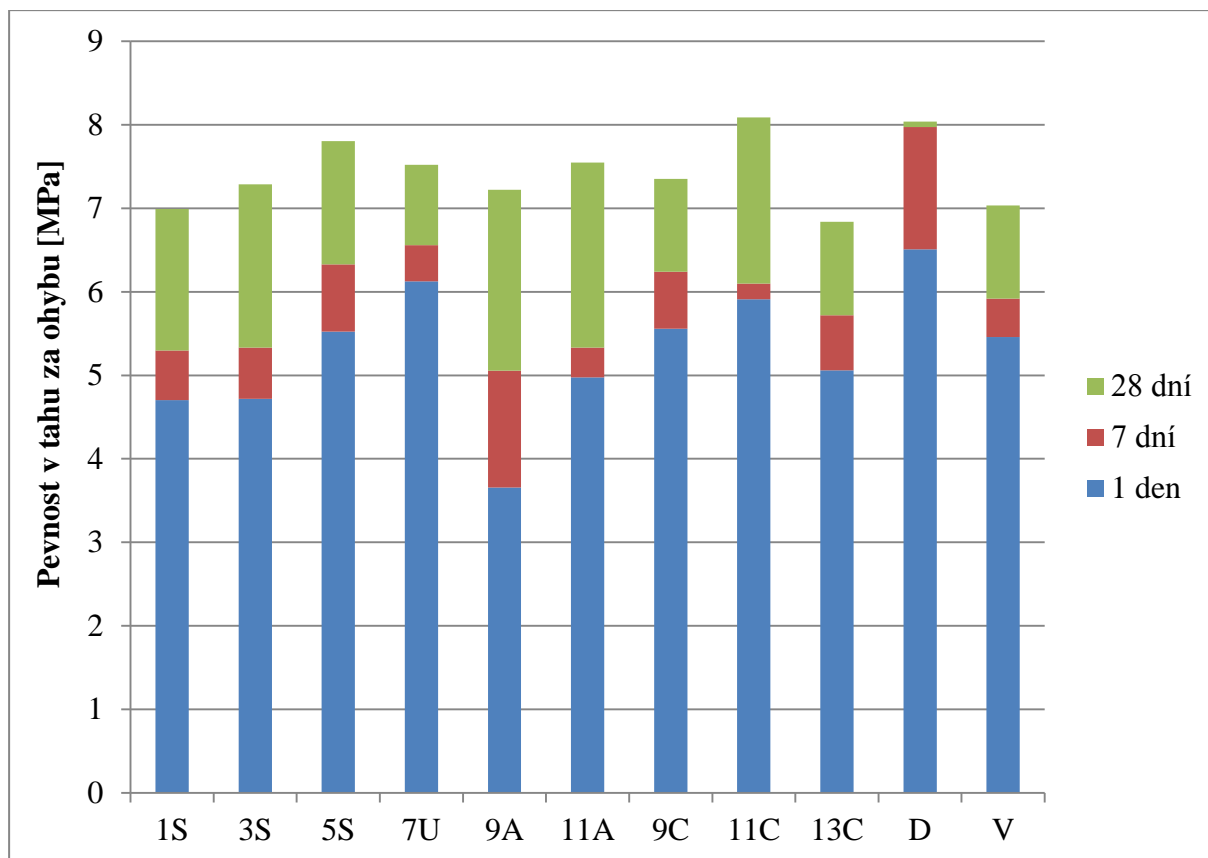
V této kapitole jsou shrnuty a diskutovány výsledky měření pevnosti tahu za ohybu (*Tabulka 7*) a pevnosti v tlaku (*Tabulka 8*).

Tabulka 7: Pevnost v tahu za ohybu jednotlivých vzorků

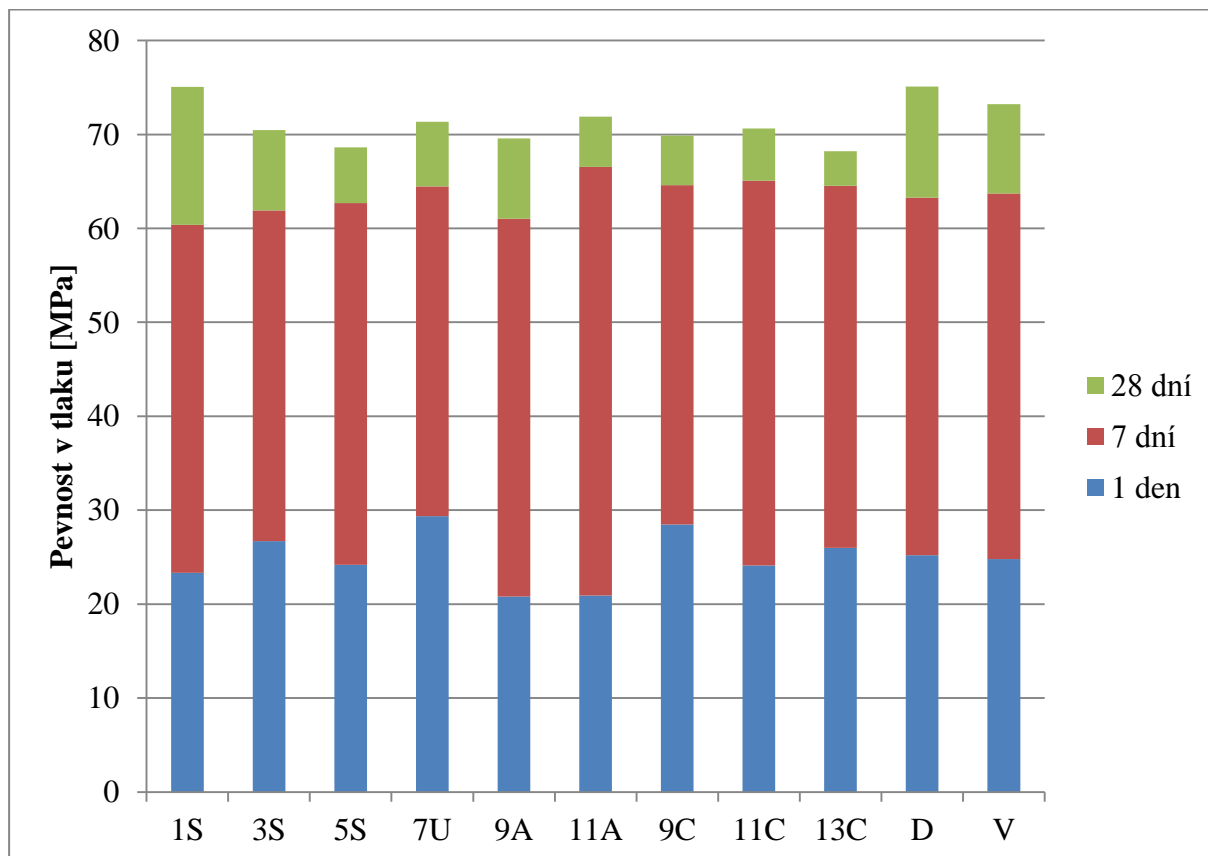
Vzorek	Použitá chemikálie	pH záměsové vody	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		
			1 den	7 dní	28 dní
1S	H ₂ SO ₄	0,959	4,70	5,30	6,99
3S	H ₂ SO ₄	2,758	4,72	5,33	7,29
5S	H ₂ SO ₄	4,450	5,52	6,33	7,80
9A	NH ₃	8,974	3,66	5,06	7,22
11A	NH ₃	10,925	4,97	5,33	7,55
9C	Ca(OH) ₂	8,807	5,56	6,24	7,35
11C	Ca(OH) ₂	10,806	5,91	6,10	8,09
13C	Ca(OH) ₂	12,771	5,06	5,72	6,84
7U	Ultračistá voda	7,039	6,12	6,56	7,52
D	Deionizovaná voda	6,510	6,51	7,97	8,04
V	Vodovodní voda	7,567	5,46	5,92	7,03

Tabulka 8: Pevnost v tlaku jednotlivých vzorků

Vzorek	Pevnost v tlaku [MPa]			
	1 den	7 dní	28 dní	Relativní pevnost po 7 dnech [%]
1S	23,33	60,36	75,06	93,62
3S	26,71	61,92	70,47	96,03
5S	24,19	62,69	68,62	97,23
9A	20,81	61,03	69,57	94,65
11A	20,91	66,54	71,89	103,20
9C	28,48	64,61	69,88	100,20
11C	24,12	65,07	70,64	100,92
13C	26,00	64,52	68,23	100,06
7U	29,37	64,48	71,35	100,00
D	25,21	63,29	75,09	95,57
V	24,79	63,72	73,21	93,65



Graf 2: Srovnání pevností v tahu za ohybu po jednom, sedmi a 28 dnech



Graf 3: Srovnání pevností v tlaku po jednom, sedmi a 28 dnech

V *Grafu 2* bylo provedeno srovnání pevností v tahu za ohybu po jednom, sedmi a 28 dnech. Je patrné, že k největšímu nárůstu pevnosti v tahu za ohybu došlo během prvního dne a následný růst je pak již velmi pozvolný. Nejvyšších hodnot po jednom dni bylo dosaženo u vzorků D a 7U, což jsou vzorky připravené s deionizovanou, resp. ultračistou vodou, jejichž pH bylo téměř neutrální. Mírná acidita deionizované vody ($\text{pH} = 6,510$) byla s největší pravděpodobností způsobena rozpuštěným vzdušným oxidem uhličitým. Dále byl z hlediska jednodenních pevností v tlaku za ohybu pozorován trend jejich postupného snižování s rostoucí odchylkou pH záměsové vody od neutrálních hodnot a to jak směrem ke kyselým, tak směrem k zásaditým hodnotám. Nejnížší výsledky vykazovaly vzorky s amoniakem v záměsové vodě. U vzorků s hydroxidem vápenatým v záměsové vodě také docházelo k poklesu pevnosti v tahu za ohybu, nicméně tento pokles nebyl natolik dramatický jako v případě amoniaku. Po sedmi dnech bylo pozorováno postupné vyrovnávání pevností mezi všemi vzorky a po 28 dnech se již nevyskytoval žádný průkazný trend mezi vzorky připravenými s různým pH záměsové vody. Zajímavým zjištěním byla nižší pevnost v tahu za ohybu vzorku V, čili vzorku připraveným z vodovodní a tudíž pitné vody, která měla také téměř neutrální pH ($7,567$) a to jak po jednom, sedmi, tak i po 28 dnech oproti vzorkům připraveným s destilovanou nebo ultračistou vodou. Jako jediné logické vysvětlení se nabízí fakt, že i tak nízké koncentrace rozpuštěných látek, jaké jsou obvykle přítomny v pitné vodě, měly negativní vliv na pevnost v tahu za ohybu.

V *Grafu 3* bylo provedeno srovnání pevností v tlaku po jednom, sedmi a 28 dnech. Je patrné, že celkový růst pevnosti v tlaku je pozvolnější oproti pevnosti v tahu za ohybu. Ovšem i zde bylo pozorováno, že největší pevnosti po jednom dni dosáhl referenční vzorek 7U a jakékoliv zvýšení či snížení pH záměsové vody mělo za následek postupné snižování pevnosti v tlaku, ač nebylo natolik výrazné, jako v případě pevnosti v tahu za ohybu. Celkově nejnižších pevností v tlaku bylo opět dosaženo u vzorků, kde byl přítomen amoniak v záměsové vodě. Po sedmi dnech již tyto trendy nebyly příliš průkazné a následně po 28 dnech se již nevyskytovaly mezi pevnostmi jednotlivých vzorků vůbec. Dále bylo zjištěno, že na rozdíl od pevnosti v tahu za ohybu, nemělo složení vodovodní vody vůbec žádný vliv na pevnost v tahu.

Normou ČSN EN 1008 je stanoveno, že průměrná pevnost v tlaku zkoušených těles po sedmi dnech musí dosahovat alespoň 90 % pevnosti srovnávacích vzorků, v tomto případě teda vzorku 7U. Toto kritérium bylo splněno pro všechny připravené vzorky (viz *Tabulka 7*). Tyto výsledky prokázaly, že pouze pH záměsové vody o daném složení neovlivňuje výslednou pevnost natolik, aby nemohla být použita v praxi pro výrobu běžného betonu.

K úplně jiným výsledkům by mohlo ale dojít v případě vysokohodnotných betonů. Jejich nepostradatelnou složkou jsou totiž superplastifikátory. Adsorpce těchto látek na povrch zrn složek portlandského cementu je závislá především na velikosti jejich ζ -potenciálu, jehož hodnota je silně ovlivněna pH prostředí [5]. U těchto materiálů by vlivem rozdílného pH

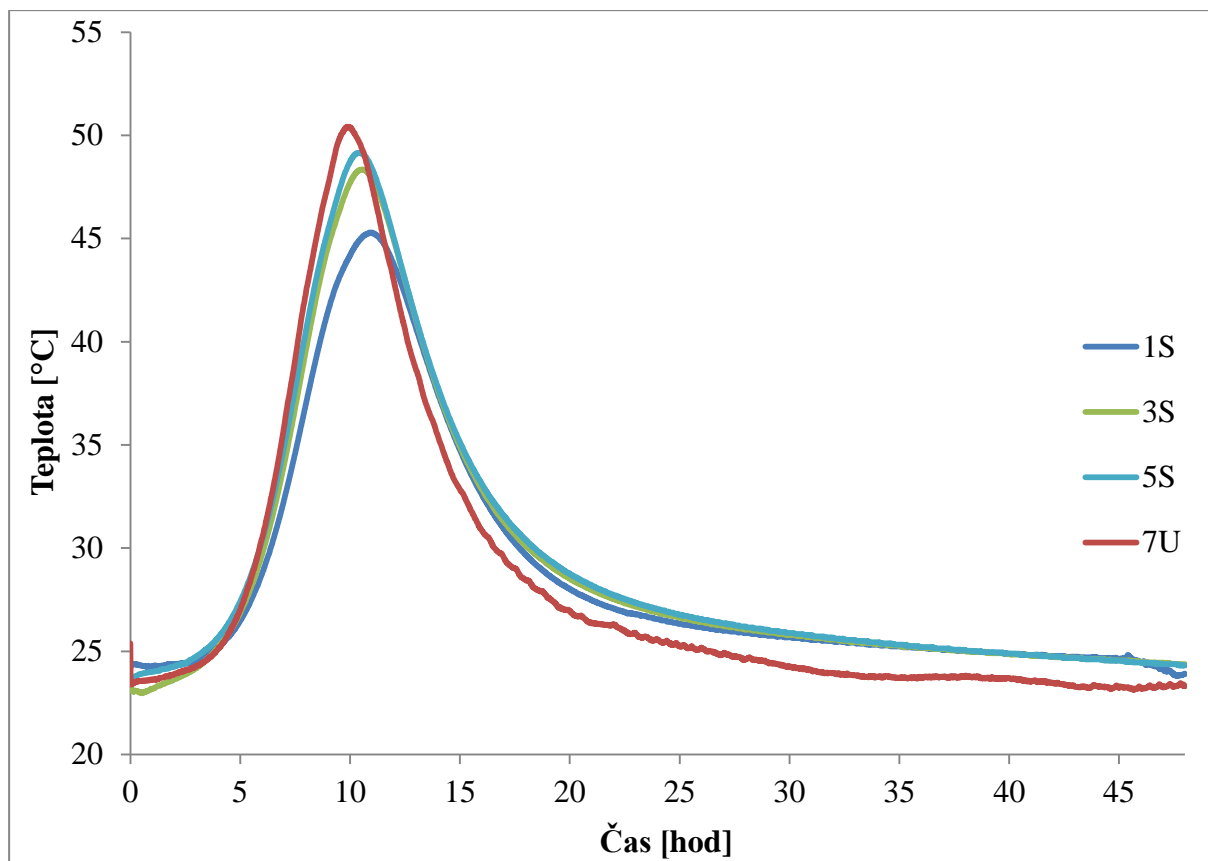
záměsové mody mohlo docházet ke změnám v množství naadsorbovaného superplastifikátoru, což by mohlo mít za následek fatální změny ve výsledných vlastnostech a to jak reologických, tak mechanických. Celý materiál by tak mohl ztratit požadované vlastnosti a stal se naprosto nepoužitelným pro daný účel.

4.3 Isoperibolická kalorimetrie

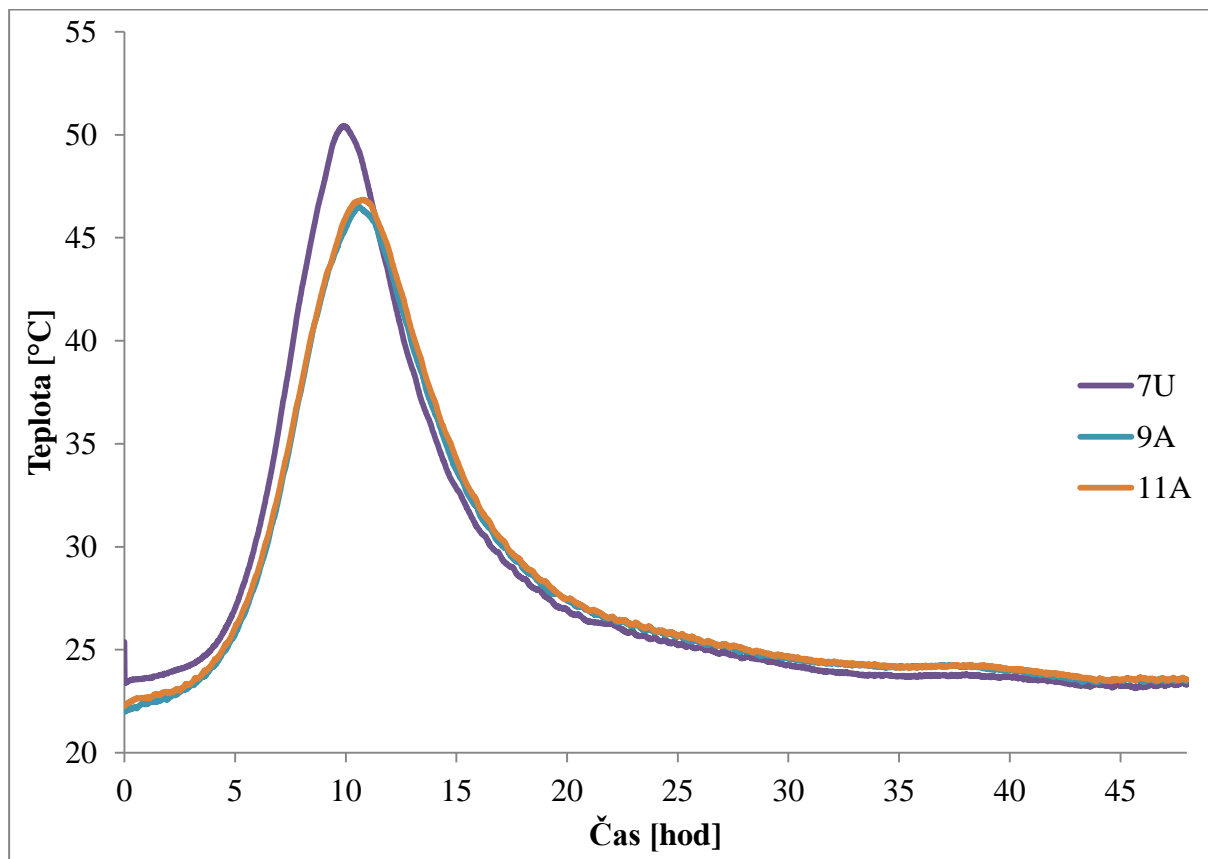
V této kapitole jsou shrnuty výsledky kalorimetrických měření, které standardně probíhalo po dobu 48 hodin od přípravy vzorku. Maximální teplota, čas maximální teploty a celkové teplo jsou uvedeny v *Tabulce 9*. Na všech kalorimetrických křivkách chybí první pík, který je způsoben především hydratací C_3A fáze a to z důvodu, že všechny směsi byly připraveny mimo kalorimetr a proto nebylo možno toto krátké období hydratace naměřit. Hydratační teplo bylo vypočítáno numerickou integrací kalorimetrické křivky.

Tabulka 9: Vyhodnocení kalorimetrických křivek

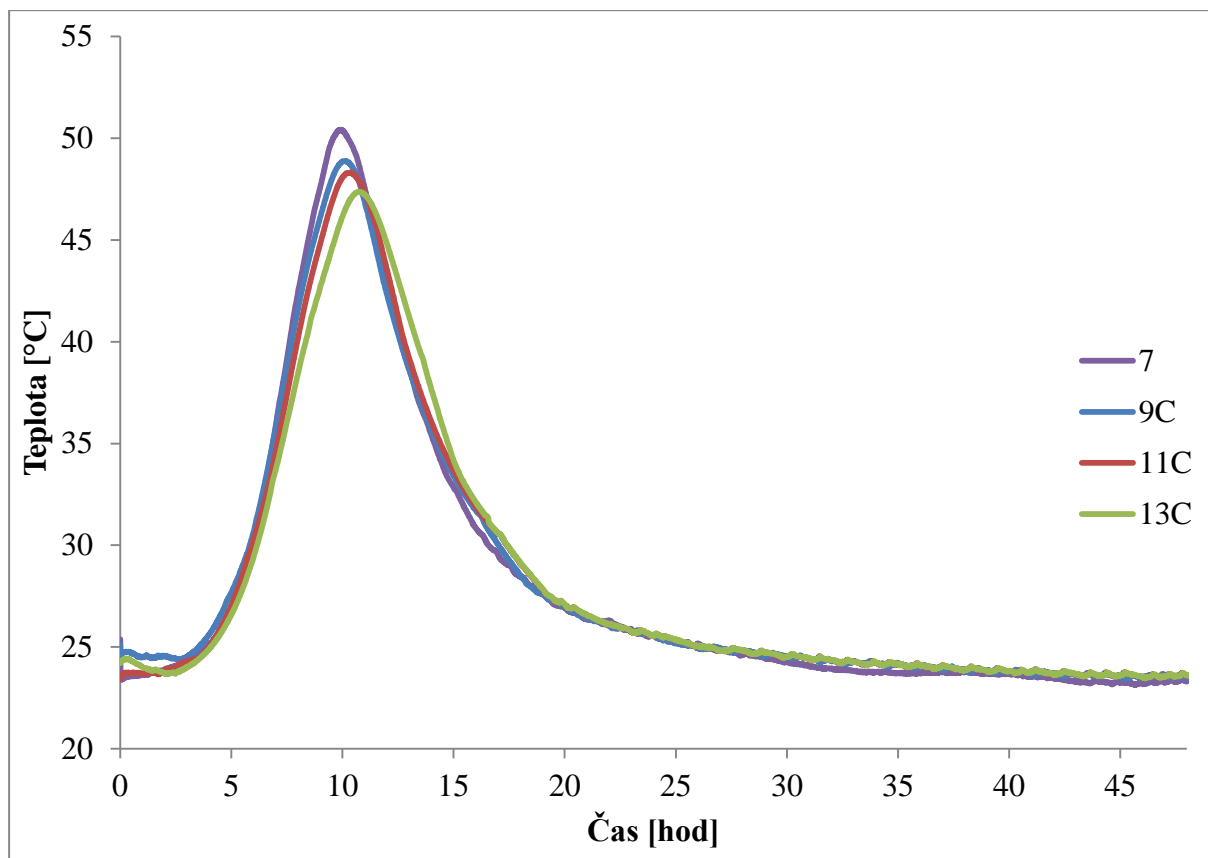
Vzorek	Max. teplota [°C]	Čas max. tep. [hod]	Teplo [$J \cdot g^{-1}$]
1S	45,29	10,89	242,55
3S	48,35	10,57	244,45
5S	49,14	10,35	209,16
9A	46,52	10,57	281,89
11A	46,85	10,75	277,30
9C	48,89	10,17	229,73
11C	48,31	10,33	226,18
13C	47,37	10,71	224,17
7U	50,42	9,93	238,48
D	49,15	10,23	243,32
V	49,15	10,35	247,96



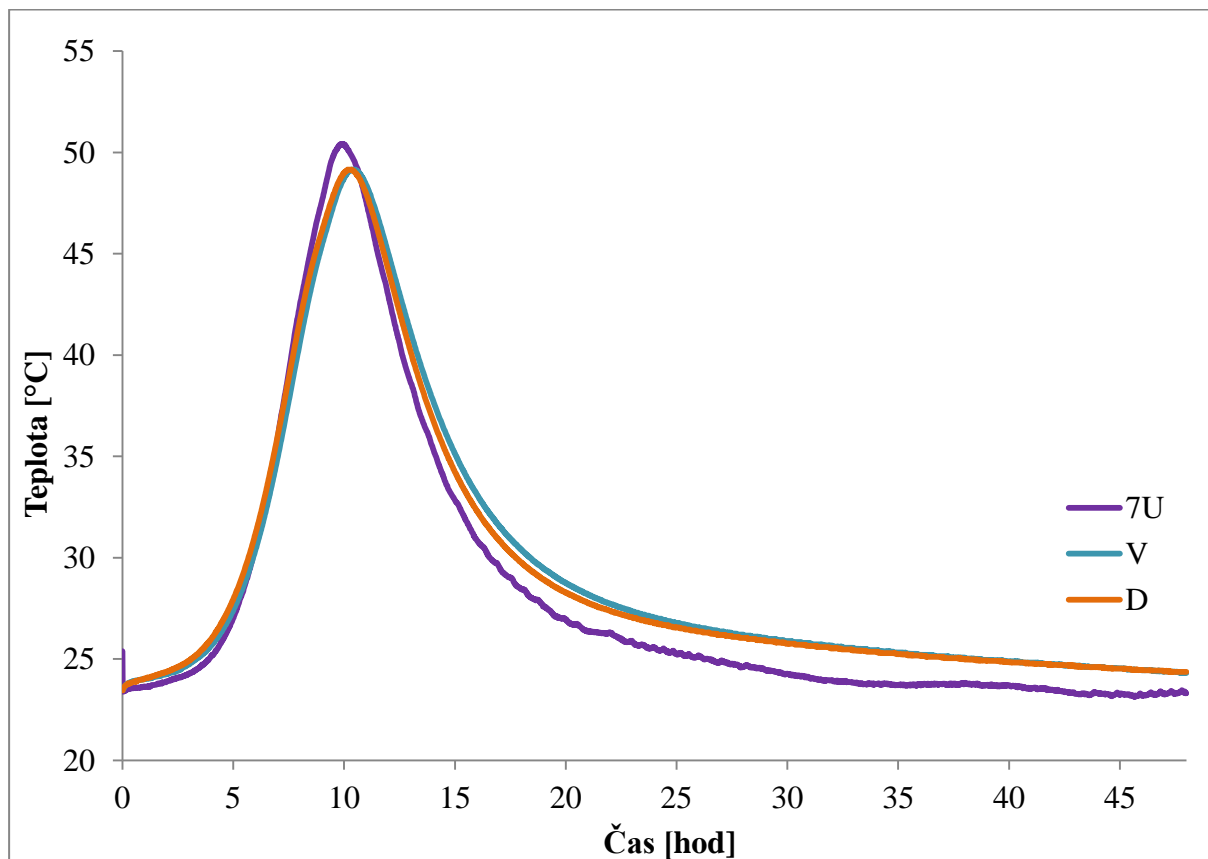
Graf 4: Vliv kyselého pH záměsové vody (H_2SO_4)



Graf 5: Vliv zásaditého pH záměsové vody (NH_3)



Graf 6: Vliv zásaditého pH záměsové vody ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)



Graf 7: Vliv ultračisté, vodovodní a destilované vody

Kalorimetrické křivky naměřené při použití záměsových vod s kyselým pH jsou vyobrazeny v *Grafu 4*. Pro snížení pH záměsové vody byla použita kyselina sírová. Při porovnání jednotlivých kalorimetrických křivek bylo patrné postupné zpomalování hydratace a současné snižování maximální teploty hydratace s klesajícím pH použité záměsové vody. Toto zjištění vysvětlilo postupný pokles jednodenních pevností v tahu za ohybu a v tlaku s klesajícím pH záměsové vody. Zároveň bylo i uvolněné hydratační teplo prvních 48 hodin hydratace pro všechny vzorky s kyselými zásaditými vodami shodné v porovnání se vzorkem 7U, připraveným s ultračistou vodou. To se projevilo i na sedmidenních pevnostech, u nichž již docházelo k vzájemnému vyrovnávání.

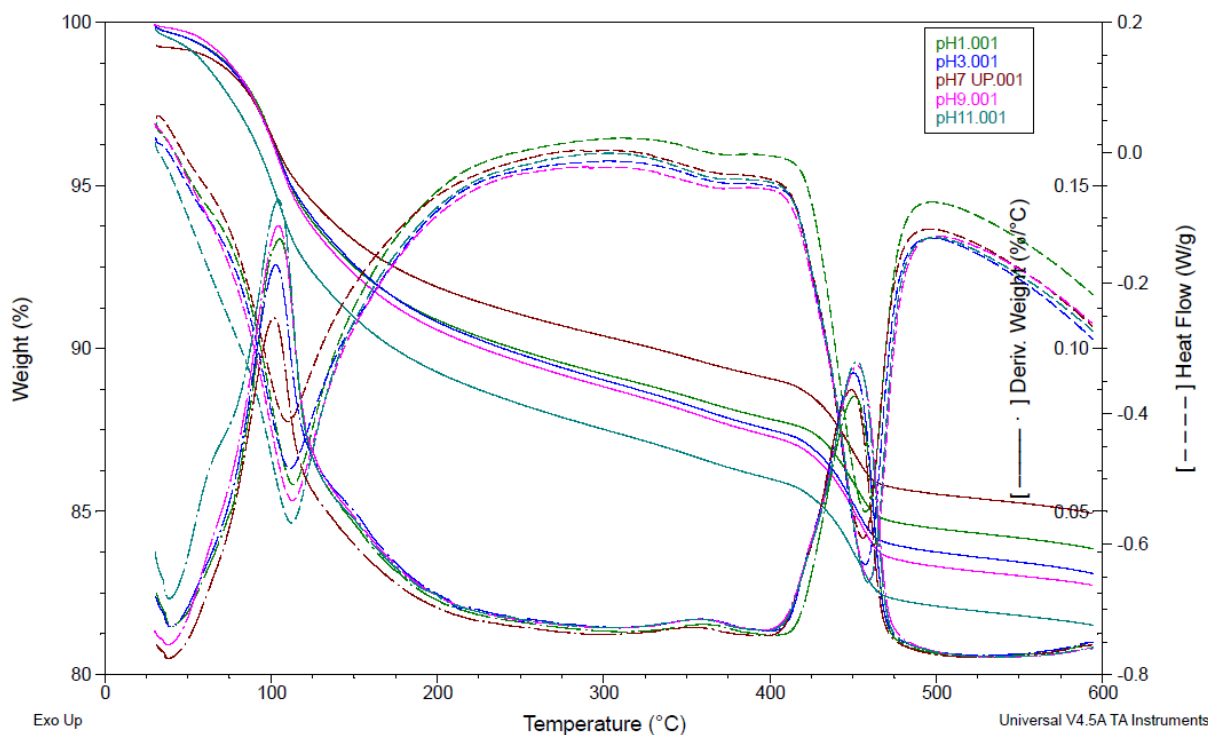
Kalorimetrické křivky naměřené při použití alkalických záměsových vod jsou zobrazeny v *Grafu 5*, při zvýšení pH pomocí amoniaku a v *Grafu 6*, při zvýšení pH pomocí hydroxidu vápenatého. Použití alkalické záměsové vody mělo analogický účinek jako použití vody kyselé. S rostoucím pH docházelo ke zpomalování hydratace a snižování maximální teploty, jak v případě amoniaku, tak v případě hydroxidu vápenatého. I v tomto případě měl tento jev vliv na pokles jednodenních pevností v tahu za ohybu a v tlaku. Celkové hydratační teplo při použití hydroxidu vápenatého se výrazně neodlišovalo od ostatních vzorků. Při použití amoniaku ale bylo uvolněné hydratační teplo výrazně vyšší, ačkoliv počáteční pevnosti vzorků s amoniakem v záměsové vodě byly nejnižší ze všech testovaných vzorků. Zvýšení celkového hydratačního tepla mohlo být způsobeno exotermní reakcí s některou složkou portlandského cementu. Toto zvýšení uvolněného tepla v přítomnosti amoniaku by mohlo způsobovat problémy při používání popílků v cementové směsi. Při spalování uhlí vznikají mimo oxidu uhličitého a oxidu sírového také oxidy dusíku. V současnosti je patrná snaha o snižování emisí a jeden z možných způsobů eliminace oxidů dusíku ze spalin je jejich katalytická redukce amoniakem na dusík a vodu. V takto upravovaných popílcích lze předpokládat přítomnost zbytků amoniaku z redukční reakce [60]. Použití těchto druhů popílků v cementových směsích by pak byla nežádoucí a mohla způsobovat problémy, neboť s rostoucím uvolněným hydratačním teplem roste pravděpodobnost rozpraskání betonové konstrukce.

Kalorimetrické křivky naměřené při použití ultračisté, destilované a vodovodní vody jsou prezentovány v *Grafu 7*. Rozdíly mezi jednotlivými křivkami jsou minimální a jejich složení prokazatelně neovlivňuje hydratační reakci.

Norma ČSN EN 1008 ukládá, že počátek doby tuhnutí nesmí být kratší než jedna hodina a nesmí se lišit o více než 25 % od srovnávacího vzorku. Při porovnání jednotlivých kalorimetrických křivek všech vzorků s referenčním vzorkem 7U, jak je vidět na *Grafech 4, 5 a 6*, počátek tuhnutí se nijak výrazně neliší mezi jednotlivými vzorky a proto všechny použité záměsové vody splňují i tento požadavek normy.

4.4 Diferenční termická analýza a termogravimetrie

V této kapitole jsou shrnuty výsledky měření z diferenční termické analýzy a termogravimetrie. Vzorky byly měřeny na vzduchu do teploty 600 °C.



Obrázek 16: Srovnání výsledků DTA a TG analýzy

Na Obrázku 16 byly porovnány výstupy z DTA a TG analýzy, které byly naměřeny pro některé vybrané reprezentativní vzorky se stářím 28 dní. Konkrétně se jedná o vzorky 1S, 3S, 7U, 9A a 11A. Plnou čarou je vyobrazena termogravimetrická křivka, čárkovaně je uveden rozdíl v tepelných tocích mezi referentním a měřeným vzorkem a čerchovaně je znázorněna derivace termogravimetrické křivky.

Z hlediska křivky tepelného toku byly pozorovány dva výrazné píky, které odpovídají dvěma endotermním procesům, které byly oba doprovázeny poklesem hmotnosti měřených vzorků, jak bylo patrné z TG křivky. První z těchto píků dosahoval maxima při teplotě kolem 100 °C, druhý z nich pak při teplotě kolem 450 °C. Při teplotách do 200 °C docházelo k poklesu hmotnosti hydratovaného cementu vlivem desorpce povrchově vázané vody, ztrátě vody z fází C-S-H gelu a dehydrataci ettringitu [61]. Při teplotách mezi 420 až 470 °C byl úbytek hmotnosti způsoben tepelným rozkladem portlanditu na oxid vápenatý. Charakteristickým jevem při hydrataci silikátových fází portlandského cementu je odlučování hydroxidu vápenatého a proto jeho celkový obsah ukazuje na stupeň hydratace [61,62].

Nejmenší intenzitu prvního píku měl vzorek 7U, čili vzorek s neutrální záměsovou vodou, následně bylo pozorováno, že jak s rostoucím, tak klesajícím pH záměsové vody se intenzita

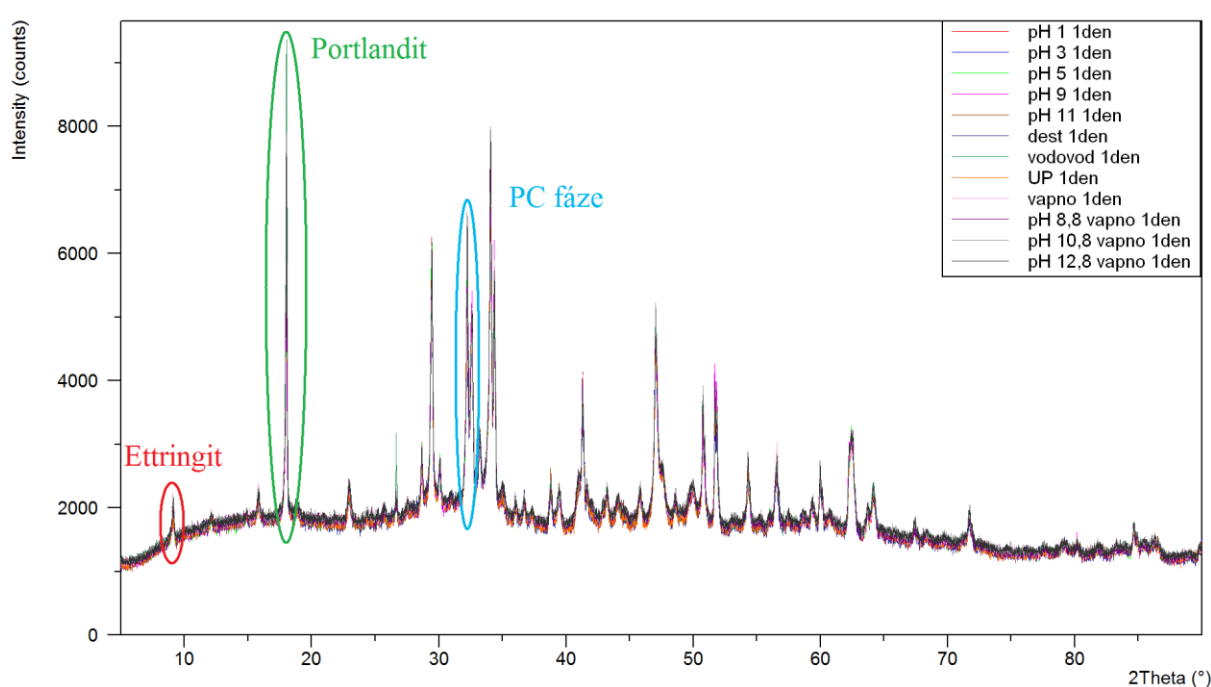
prvního píku zvyšovala, přičemž nejvyšších hodnot dosáhly vzorky s alkalickým pH záměsové vody.

Z velikosti druhého píku bylo možno určit množství přítomného portlanditu v jednotlivých vzorcích. Nejméně portlanditu se vyskytovalo ve vzorku 1S, čili ve vzorku s nejnižším pH záměsové vody. S postupným růstem pH záměsové vody byl pak pozorován i růst celkového množství portlanditu v jednotlivých vzorcích, kdy jeho největší množství ze všech měřených vzorků bylo přítomno ve vzorku 11A, čili vzorku s nejvyšším pH ze všech měřených.

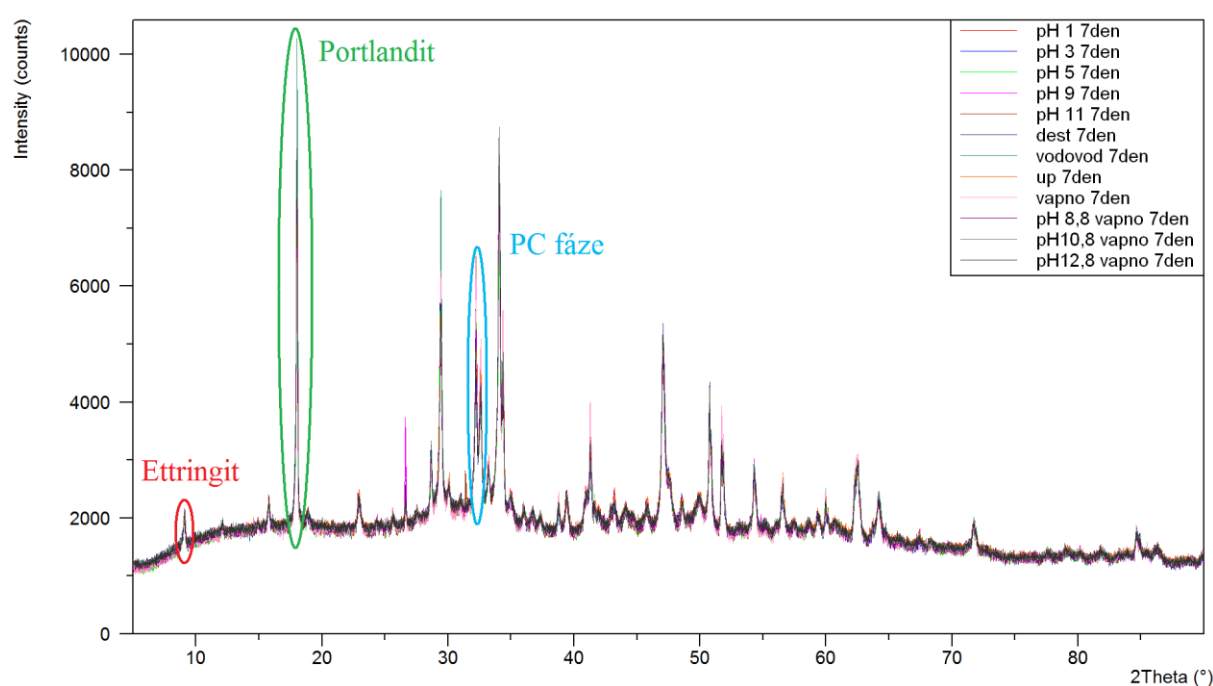
Logickým závěrem je, že s rostoucím pH záměsové vody se tvoří i více portlanditu. V případě použití cementu obsahujícím sekundární suroviny, jež reagují za vzniku C-S-H gelu, bychom pravděpodobně získali celkově pevnější strukturu, pokud bychom použili alkalickou záměsovou vodu.

4.5 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

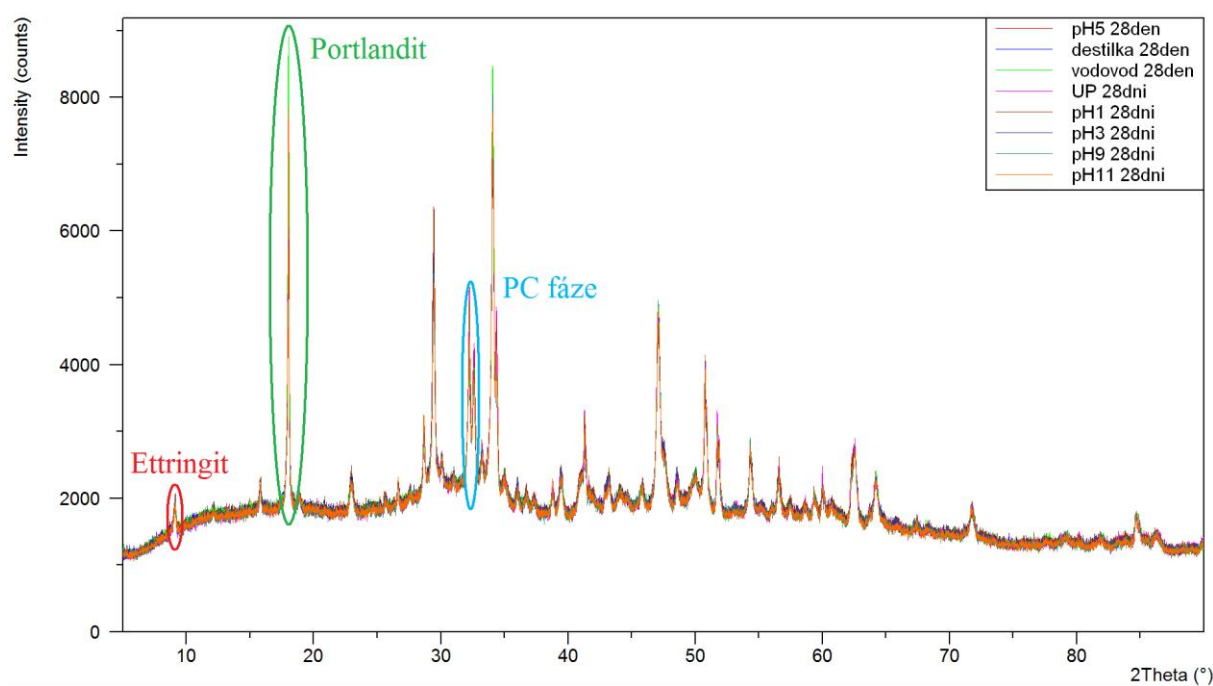
V této kapitole jsou shrnuty výsledky z rentgenové difrakční analýzy. Celá spektra vzorků se zastavenou hydratací po jednom, sedmi a 28 dnech jsou na *Obrázcích 17, 18 a 19*. Zastavení hydratace bylo provedeno důkladným vytřepáním vzorku v prachovnici s acetonem. Tato suspenze byla zfiltrována na Büchnerově nálevce, vysušena minutovým pobytem v sušárně a uskladněna v exsikátoru.



Obrázek 17: XRD spektra vzorků po jednom dni



Obrázek 18: XRD spektra po 7 dnech

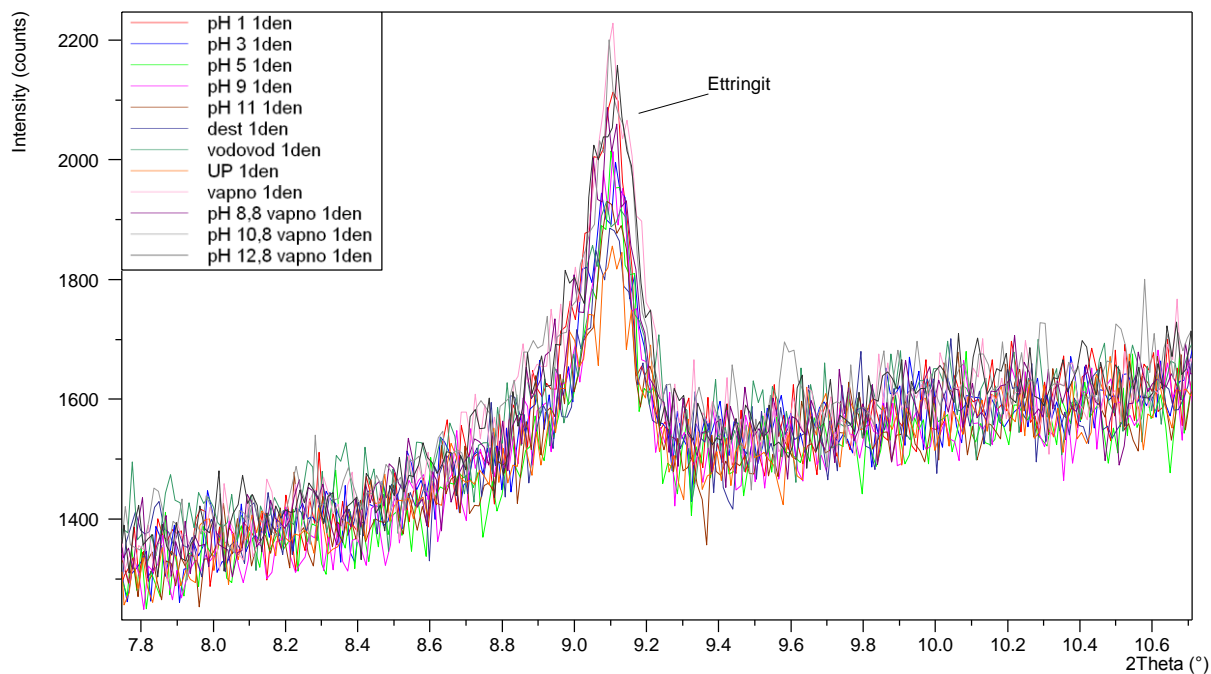


Obrázek 19: XRD spektra po 28 dnech

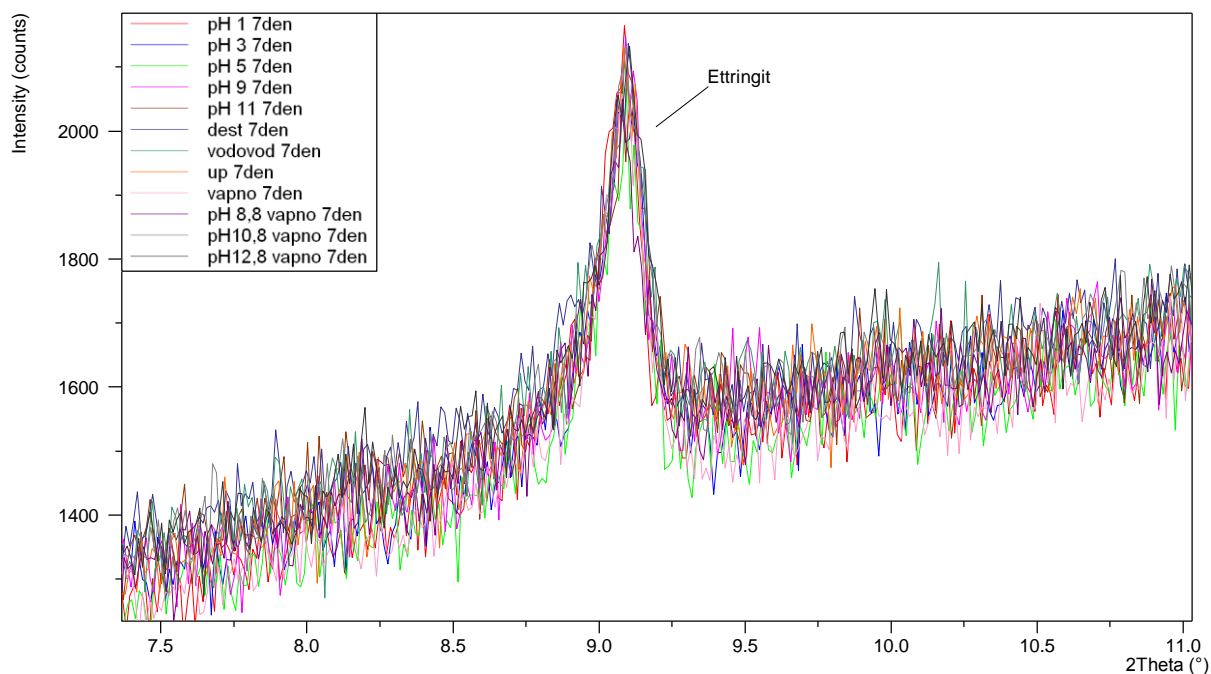
Při porovnání celých XRD spekter je patrné, že fázové složení jednotlivých vzorků bylo shodné a časově neměnné, liší se pouze množstvím jednotlivých fází.

4.5.1 Ettringit

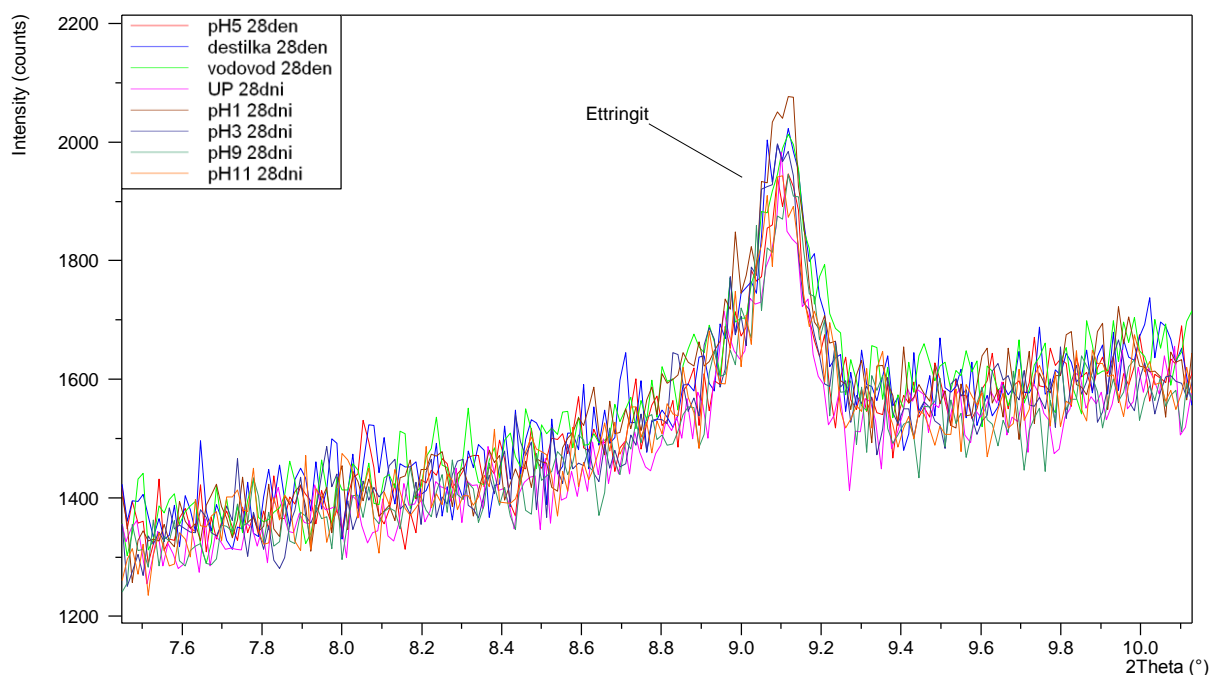
Na *Obrázcích 20, 21 a 22* jsou zobrazeny píky ettringitu ze spektra rentgenové difrakce, které byly naměřeny pro vzorky se zastavenou hydratací po jednom, sedmi a 28 dnech.



Obrázek 20: Detail píku ettringitu po jednom dni



Obrázek 21: Detail píku ettringitu po sedmi dnech

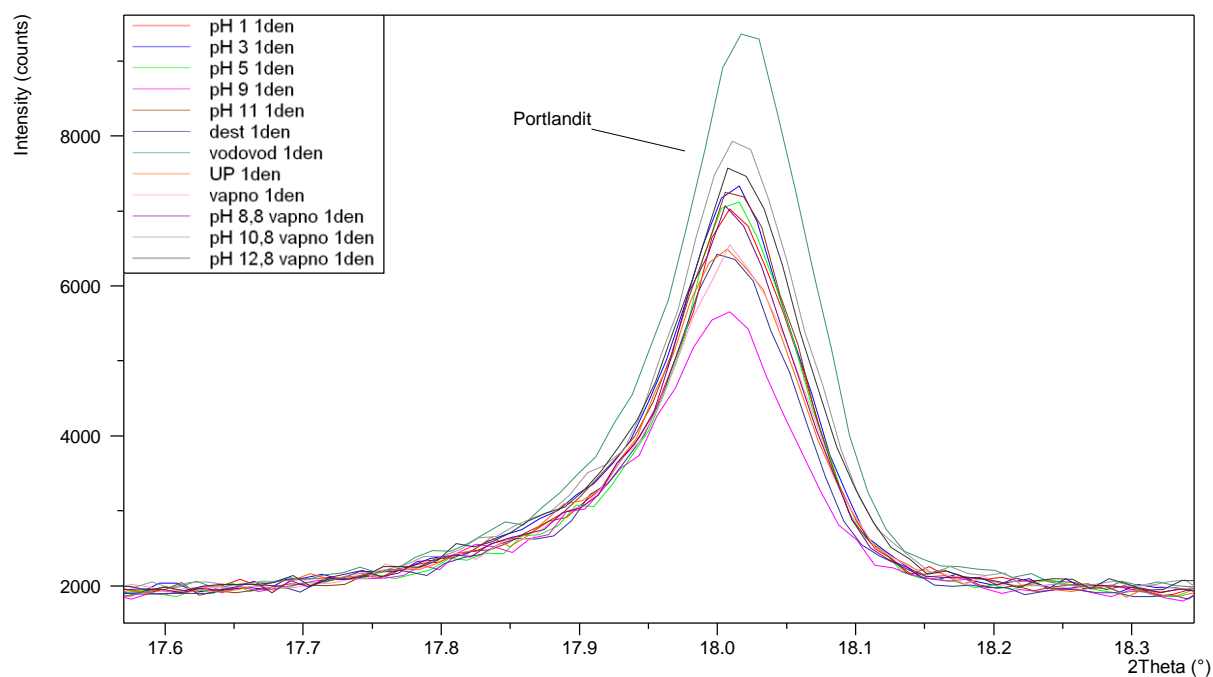


Obrázek 22: Detail píku ettringitu po 28 dnech

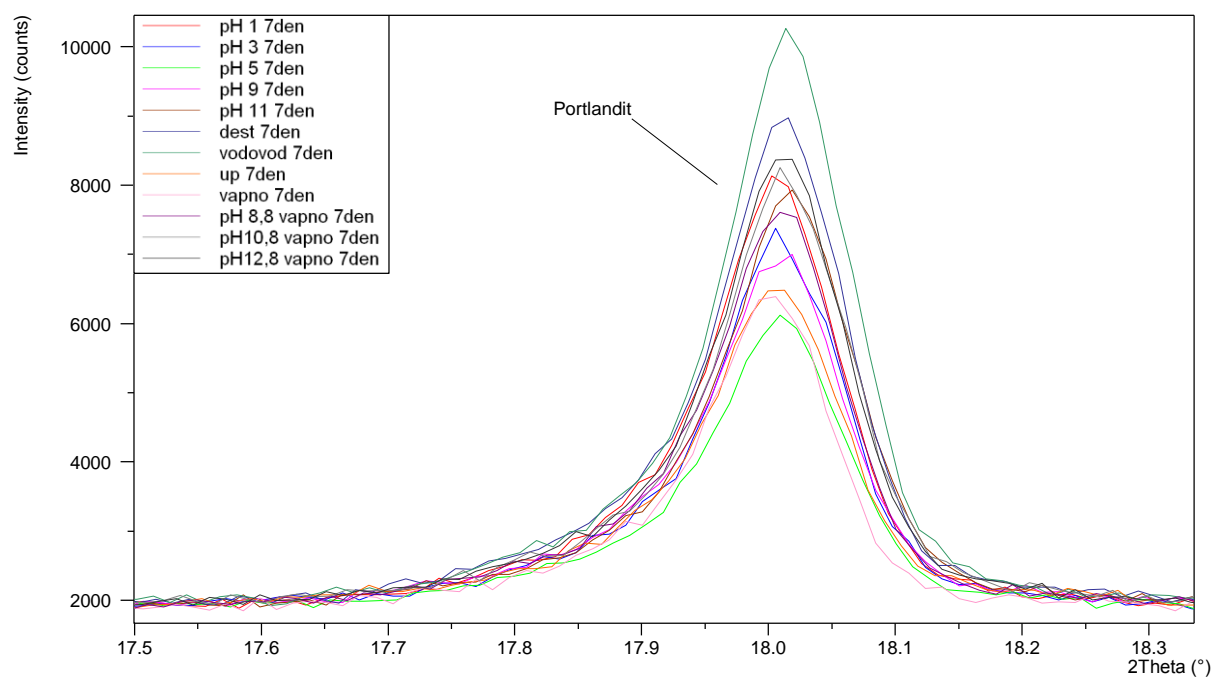
Z hlediska celkového množství ettringitu v jednotlivých vzorcích byly pozorovány jen velmi malé rozdíly a lze konstatovat, že pH záměsové vody nemělo žádný prokazatelný vliv na samotnou tvorbu ettringitu. Dále bylo pozorováno jen velmi malé snížení celkové intenzity píku ettringitu z hodnot zhruba kolem 2150 po jednom dni na hodnoty kolem 2050 po 28 dnech. Úbytek ettringitu z postupujícím časem hydratace byl způsoben především jeho přeměnou na monosulfát [6].

4.5.2 Portlandit

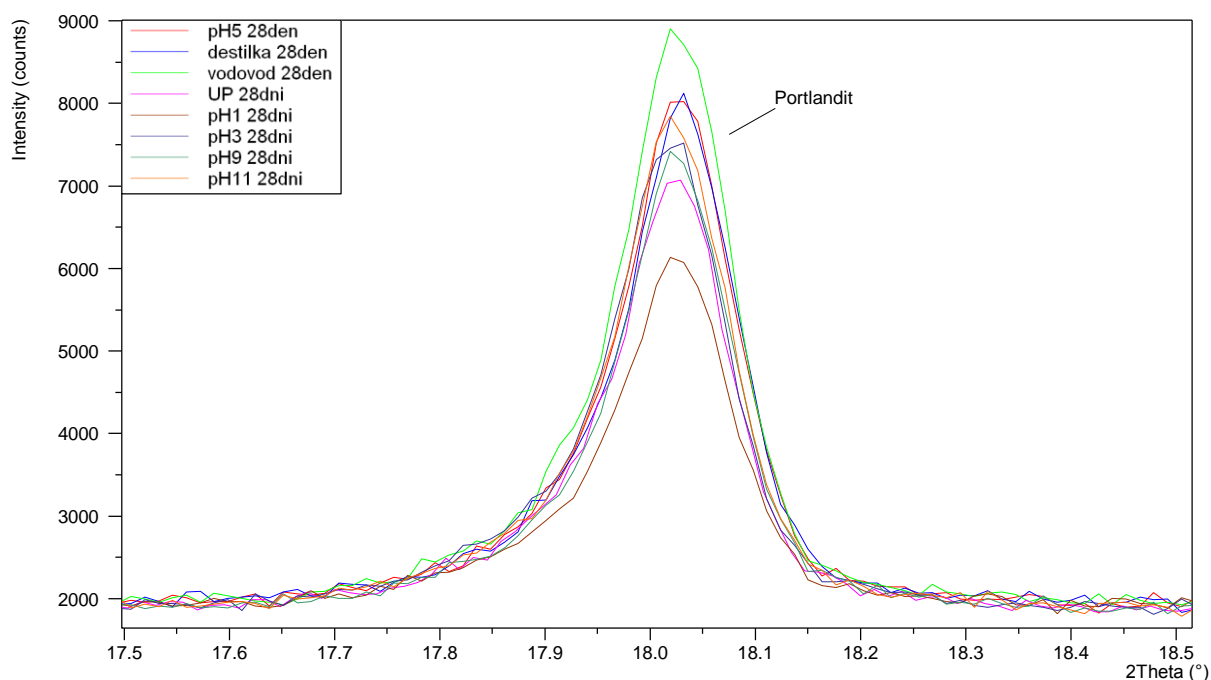
Na *Obrázcích 23, 24 a 25* jsou zobrazeny píky portlanditu ze spektra rentgenové difrakce, které byly naměřeny pro vzorky se zastavenou hydratací po jednom, sedmi a 28 dnech.



Obrázek 23: Detail píku portlanditu po jednom dni



Obrázek 24: Detail píku portlanditu po sedmi dnech



Obrázek 25: Detail píku portlanditu po 28 dnech

Ve všech třech sledovaných časech byly pozorovány nejvyšší intenzity píku portlanditu pro vzorek V, připravený s vodovodní vodou. Rozpuštěné soli, které se běžně vyskytují ve vodovodní vodě, mohly pravděpodobně sloužit jako zárodky pro krystalizaci portlanditu.

Kromě jednodenních výsledků byly naměřeny vysoké intenzity také ve vzorku D, připraveném s deionizovanou vodou. Na základě těchto výsledků by se dalo předpokládat, že ideální pH záměsové vody pro tvorbu portlanditu se pohybuje kolem neutrálního a jakákoliv odchylka od této hodnoty vede ke snížení jeho celkového množství.

S výjimkou vodovodní a destilované vody dosahovaly nejvyšších intenzit píků portlanditu ve všech sledovaných časech podle očekávání vzorky 11C a 13C, v jejichž záměsové vodě byl hydroxid vápenatý přítomen už od začátku. Vzorek 9C, který také obsahoval hydroxid vápenatý v záměsové vodě, paradoxně vykazoval nízké intenzity tohoto píku, nicméně tato koncentrace byla velice nízká a proto neměla výrazný vliv.

V případě dalších analyzovaných vzorků se bohužel žádný výraznější trend neprojevil, vzhledem k velmi malým rozdílům mezi nimi.

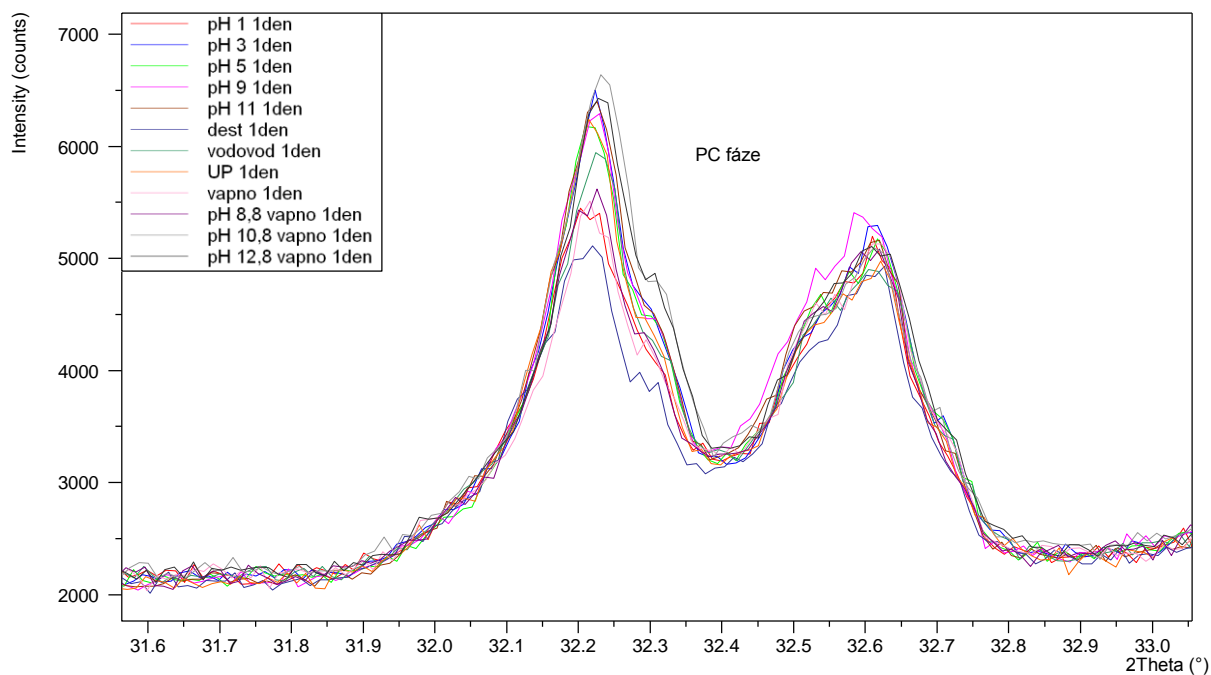
Srovnáním 28denních výsledků XRD analýzy prokázalo, že množství portlanditu v jednotlivých měřených vzorcích téměř koresponduje s výsledky získanými pomocí DTA/TG. U XRD může dojít k tzv. přednostní orientaci krystalu, což mohlo způsobit odchylky jednotlivých výsledků. Pro určení celkového obsahu portlanditu ve vzorku se jako ideálnější metoda jeví jeho stanovení pomocí DTA/TG.

Z hlediska celkového obsahu portlanditu v čase v jednotlivých vzorcích bylo naměřeno, že mezi prvním a sedmým dnem dochází k růstu jeho množství, které se s přibývajícím časem

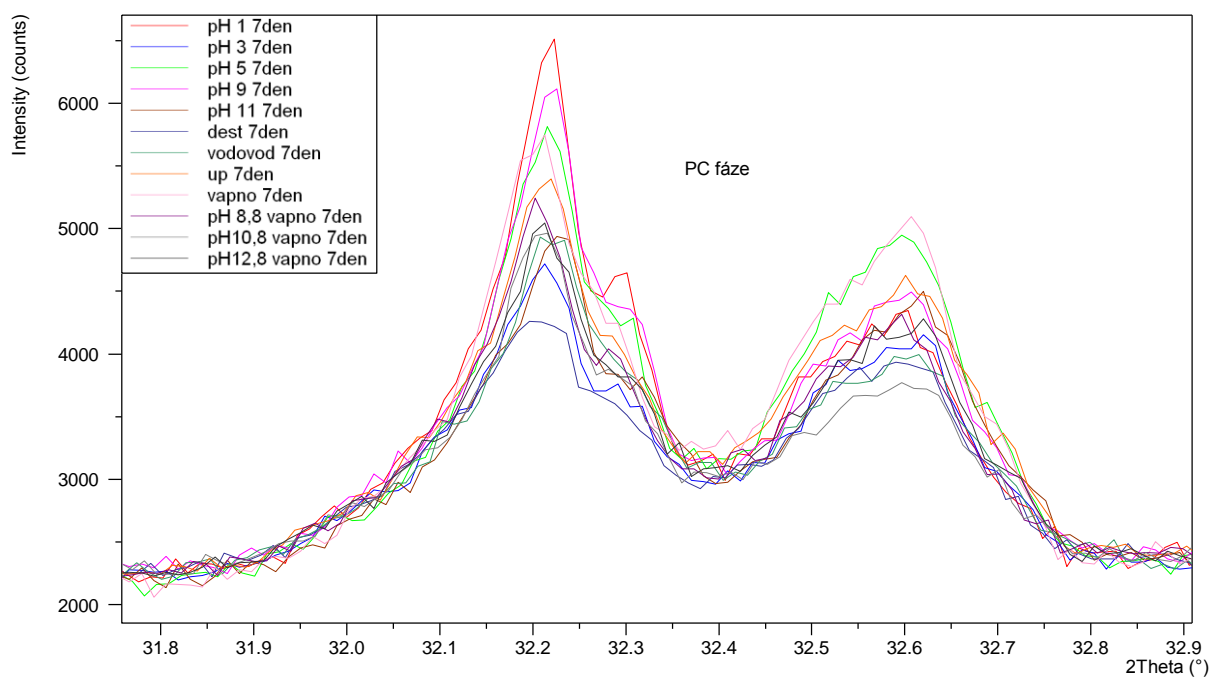
hydratace snižuje. Úbytek celkového množství portlanditu ve vzorcích mohl být způsoben jeho částečnou karbonatací vlivem vzdušného oxidu uhličitého.

4.5.3 PC fáze

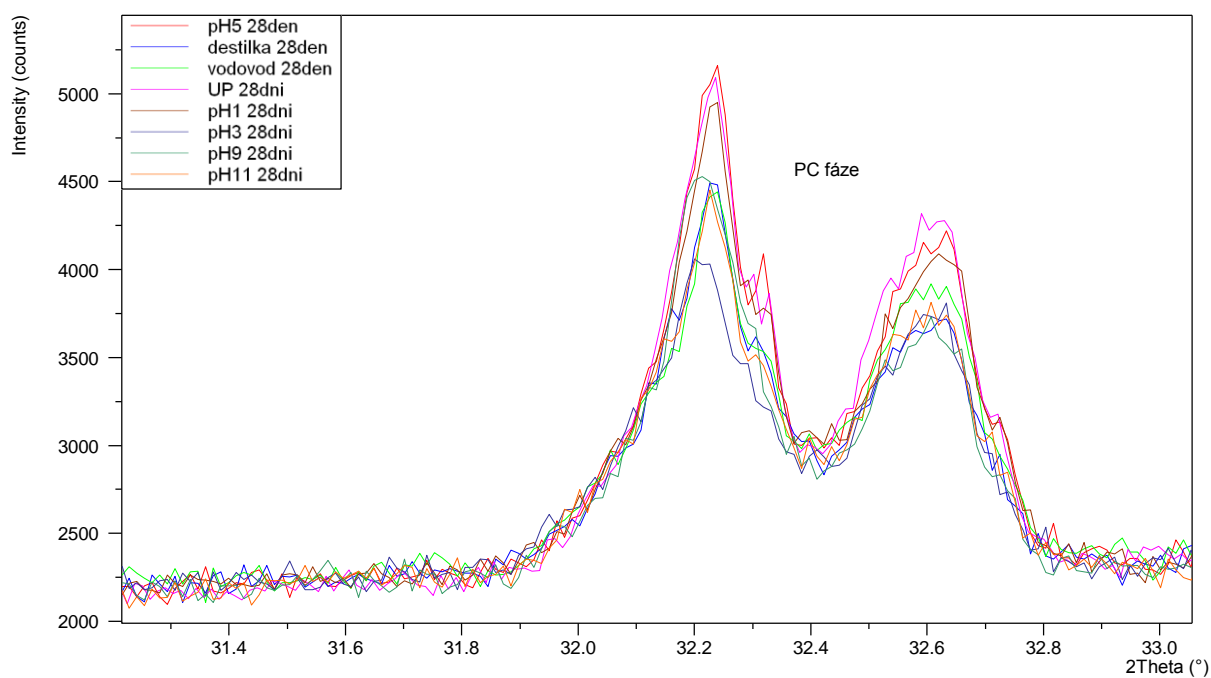
Na *Obrázcích 26, 27 a 28* jsou zobrazeny píky fází PC ze spektra rentgenové difrakce, které byly naměřeny pro vzorky se zastavenou hydratací po jednom, sedmi a 28 dnech.



Obrázek 26: Detail píků PC fází po jednom dni



Obrázek 27: Detail píků PC fázi po sedmi dnech



Obrázek 28: Detail píků PC fázi po 28 dnech

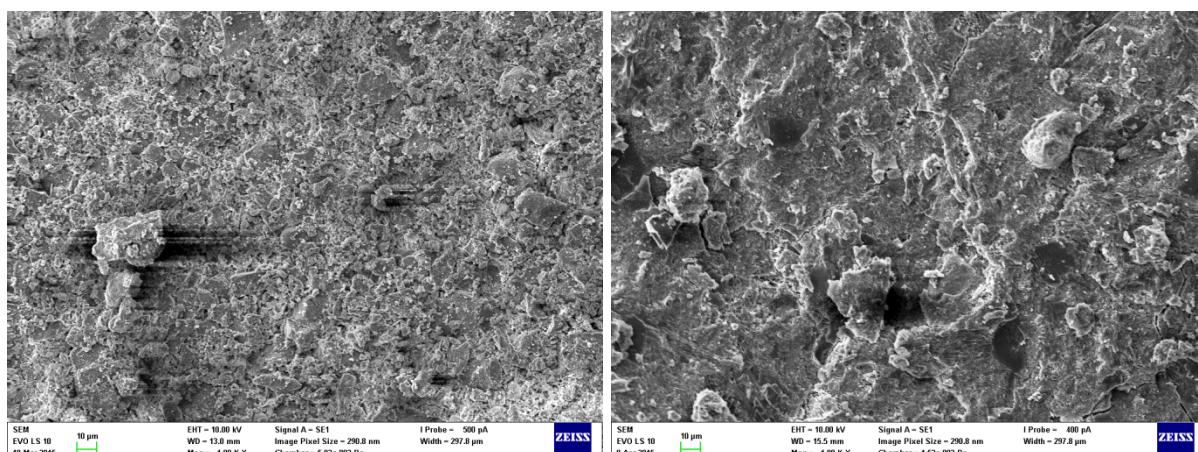
Nejnižších intenzit píků nezhydratovaných fází portlandského cementu dosahoval vzorek D v průběhu sledovaných 28 dní hydratace a jedny z nejnižších hodnot byly naměřeny i pro vzorek V.

Lze tedy tvrdit, že na základě XRD analýzy je ideální pH záměsové vhodné pro hydrataci portlandského cementu neutrální. Jakákoliv změna pH má za následek celkové zpomalení hydratace, což bylo potvrzeno také v rámci kalorimetrických měření.

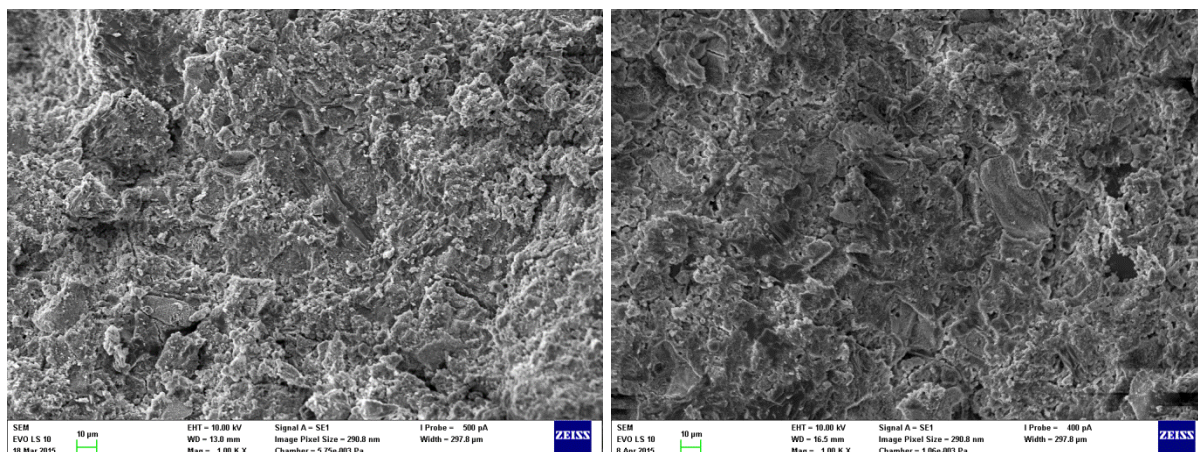
Bylo také pozorováno průběžné snižování velikosti píků fází portlandského cementu s rostoucím časem hydratace, což značilo, že hydratační proces neustále pokračoval, ale docházelo k jeho postupnému zpomalování.

4.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

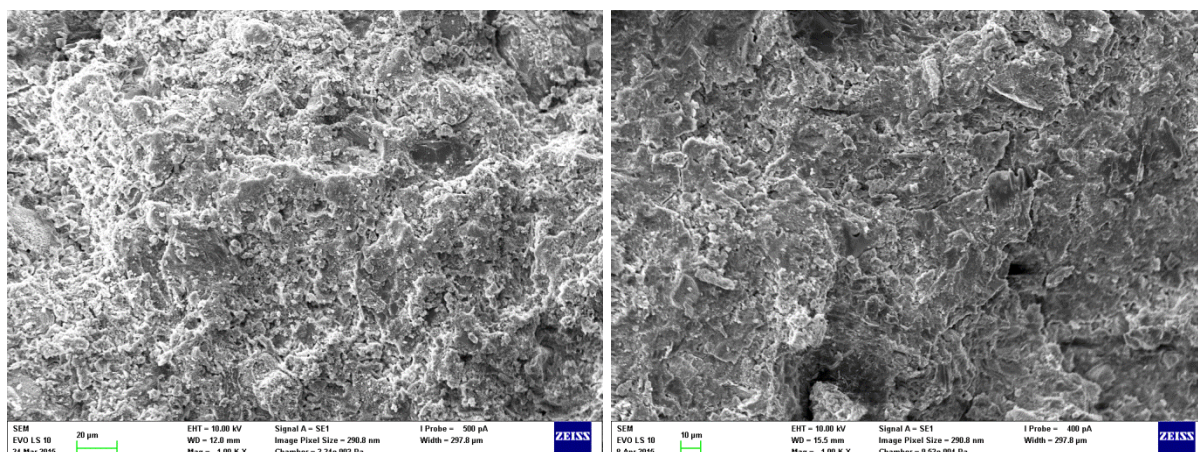
V této kapitole jsou prezentovány snímky pořízené pomocí SEM po sedmi a 28 dnech hydratace pro vzorky 1S na *Obrázku 29*, 7U na *Obrázku 30* a 11A na *Obrázku 31*, které byly vybrány tak, aby představovaly jednotlivé krajní hodnoty v použitých pH záměsové vody.



Obrázek 29: Vzorek 1S po 7 dnech (vlevo) a 28 dnech (vpravo)



Obrázek 30: Vzorek 7U po 7 dnech (vlevo) a 28 dnech (vpravo)



Obrázek 31: Vzorek 11A po 7 dnech (vlevo) a 28 dnech (vpravo)

Při srovnání snímků pořízených po sedmi dnech hydratace nebyly viditelné žádné významnější rozdíly mezi jednotlivými vzorky. Po 28 dnech hydratace bylo možno pozorovat u všech vzorků růst celkové kompaktnosti mikrostruktury ve srovnání se snímky pořízenými po sedmi dnech hydratace, ovšem opět bez významnějších rozdílů mezi nimi. Jakýkoliv vliv pH záměsové vody na mikrostrukturu pozorovanou pomocí skenovací elektronové mikroskopie nebyl prokázán.

5 ZÁVĚR

V této práci byly vyhodnoceny výsledky měření vlivu pH záměsové vody při hydrataci portlandského cementu pomocí měření rozlivu, mechanických vlastností, isoperibolické kalorimetrie, diferenční termické analýzy a termogravimetrie, rentgenové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie.

Bylo zjištěno, že pH záměsové vody nemá prokazatelný vliv na rozliv cementové pasty.

Z hlediska mechanických vlastností bylo zjištěno, že pH záměsové vody má vliv na jednodenní pevnosti v tahu za ohybu i v tlaku, přičemž bylo dokázáno, že ideální pH záměsové vody je neutrální a jakékoliv zvýšení, či snížení pH se projeví poklesem jednodenních pevností. S přibývajícím časem hydratace se nicméně rozdíl mezi jednotlivými vzorky snižovaly a po 28 dnech hydratace se již nevyskytoval výraznější trend, který by signalizoval dlouhodobější účinky pH záměsové vody. Všechny vzorky splnily také podmínky pevnosti stanovené normou ČSN EN 1008 a všechny použité záměsové vody by z tohoto ohledu mohly teoreticky být pro přípravu běžných betonů.

Při měření hydratace jednotlivých vzorků pomocí isoperibolické kalorimetrie docházelo ke zpomalování hydratace a ke snížení maximální teploty jak s klesajícím, tak s rostoucím pH oproti neutrálnímu. Toto zjištění vysvětluje pokles jednodenních pevností se změnou pH záměsové vody. Počátek tuhnutí nebyl výrazně ovlivněn. I z tohoto ohledu byly splněny podmínky normy ČSN EN 1008. Celková hydratační tepla všech vzorků byla téměř shodná s výjimkou vzorků, v nichž byl ke snížení pH použit amoniak, která byla výrazně vyšší. Je tedy možné, že amoniak exotermně reaguje s některou fází portlandského cementu. Tato problematika by mohla být zajímavým podnětem pro další studium.

Diferenční termické analýzy a termogravimetrie dle očekávání prokázaly, že s rostoucí alkalinitou záměsové vody rostlo i množství vytvořeného portlanditu v jednotlivých vzorcích. Z hlediska rentgenové difrakční analýzy nedocházelo ke změnám ve fázovém složení jednotlivých vzorků, ale pouze ke změnám poměru jednotlivých fází.

Celkové množství ettringitu v jednotlivých vzorcích se jen velmi málo lišilo a pH záměsové tedy nemělo prokazatelný vliv na jeho tvorbu. S rostoucím časem hydratace množství ettringitu klesalo z důvodu jeho přeměny na monosulfát.

Největší množství portlanditu stanovené XRF analýzou bylo pozorováno při použití vodovodní vody. Soli v ní obsažené mohly sloužit jako krystalizační zárodky. V případě dalších analyzovaných vzorků se bohužel žádný výraznější trend neprojevil, vzhledem k malým rozdílům mezi nimi. Srovnáním výsledků XRD s DTA/TG se téměř shodovalo, nicméně se DTA/TG ukázalo jako vhodnější metoda pro stanovení celkového obsahu portlanditu.

Nejméně nezhydratovaných fází PC bylo přítomno ve vzorcích s neutrálním pH záměsové vody. Jakákoliv změna pH měla za následek celkové zpomalení hydratace. Toto tvrzení bylo

potvrzeno také v rámci kalorimetrických měření. V průběhu 28 dní hydratace neustále pokračovala a množství nezhydratovaných fází PC klesalo ve všech vzorcích.

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla prostudována mikrostruktura některých vzorků. Bylo pozorováno zvyšování kompaktnosti mikrostruktury v čase, nicméně jakýkoliv vliv pH záměsové vody na mikrostrukturu nebyl prokázán.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ČSN EN 197 – 1: *Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*, Praha: Český normalizační institut, 2001, 28 s.
- [2] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [3] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1981, 516 s.
- [4] EBETON. [online]. [cit. 2015-02-13]. Dostupné z: <http://www.ebeton.cz/encyklopedie/vyroba-cementu>
- [5] ŠILER, Pavel. Studium vlivu přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů. Brno, 2010. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [6] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 390 s. ISBN 80-214-1647-5.
- [7] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. 2. přeprac. a dopl. vyd. Bratislava: Jaga, 2007, 400 s. ISBN 978-80-8076-057-1.
- [8] TEGEL, Michal. *Slévarenské formovací směsi s cementovými pojivy*. 1. vyd. Brno: VUT v Brně, 2001, 26 s. ISBN 80-214-2040-5.
- [9] Heidelbergcement group. *Příručka technologa – beton – suroviny, výroba, vlastnosti*. 2010.
- [10] Anorganická pojiva. In: *Institut geologického inženýrství* [online]. © 2015 [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html
- [11] DE NOIRFONTAINE, Marie-Noëlle, Mireille COURTIAL, Frederic DUNSTETTER, Gilles GASECKI a Marcel SIGNES-FREHEL. Tricalcium silicate Ca₃SiO₅ superstructure analysis: a route towards the structure of the M1 polymorph. *Zeitschrift für Kristallographie* [online]. 2012 [cit. 2015-03-02]. DOI: 10.1524/zkri.2011.1425. Dostupné z: https://hal.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/669025/filename/ZK_de_noirfontaine_et_al._2012.pdf
- [12] GHOSH, Surendra N., P. Bhaskara RAO, A. K. PAUL a K. RAINA. The chemistry of dicalcium silicate mineral. *Journal of Materials Science*. 1979, vol. 14, issue 7, s. 1554-1566. DOI: 10.1002/9780470114735.hawley05147.
- [13] DUNSTETTER, F., M.-N. DE NOIRFONTAINE a M. COURTIAL. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, vol. 36, issue 1, s. 39-53 [cit. 2015-03-02]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.12.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604005137>
- [14] CHEN, Ying-Liang, Pai-Haung SHIH, Li-Choung CHIANG, Yi-Kuo CHANG, Hsing-Cheng LU a Juu-En CHANG. The influence of heavy metals on the polymorphs of dicalcium silicate in the belite-rich clinkers produced from electroplating sludge. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, vol. 170, issue 1, s. 443-448 [cit. 2015-03-06]. DOI:

- 10.1016/j.jhazmat.2009.04.076. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409006475>
- [15] SVINNING, K., A. HØSKULDSSON a H. JUSTNES. Prediction of potential compressive strength of Portland clinker from its mineralogy. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2010, vol. 32, issue 4, s. 300-311 [cit. 2015-03-06]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2009.12.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946509001899>
- [16] LANGE, David. *Concrete Microscopy Library* [online]. © 2015 [cit. 2015-03-14]. Dostupné z: <http://publish.illinois.edu/concretemicroscopylibrary/>
- [17] LINK, T., F. BELLMANN, H.M. LUDWIG a M. BEN HAHA. Reactivity and phase composition of Ca_2SiO_4 binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* [online]. 2015, vol. 67, s. 131-137 [cit. 2015-03-14]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.08.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884614001896>
- [18] DE NOIRFONTAINE, M.-N., F. DUNSTETTER, M. COURTIAL, G. GASECKI a M. SIGNES-FREHEL. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, vol. 36, issue 1, s. 54-64 [cit. 2015-03-14]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.12.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604005149>
- [19] Brownmillerite. In: *Mindat.org* [online]. 1993-2015 [cit. 2015-03-15]. Dostupné z: <http://www.mindat.org/min-790.html>
- [20] SNELLINGS, Ruben, Amélie BAZZONI a Karen SCRIVENER. The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, vol. 59, s. 139-146 [cit. 2015-03-15]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.03.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884614000635>
- [21] MAGRLA, Radek. Modifikace vlastností portlandských cementů orientovaná na snížení emisí CO_2 . Brno, 2013. 114 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc
- [22] JOHANNESSON, Bjorn. TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK. *Introduction to concrete technology*. 2012.
- [23] TENNIS, Paul D a Hamlin M JENNINGS. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, vol. 30, issue 6, s. 855-863 [cit. 2015-03-18]. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00257-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460000257X>
- [24] WANG, Qianqian, Feng LI, Xiaodong SHEN, Wujun SHI, Xuerun LI, Yanhua GUO, Shijie XIONG a Qing ZHU. Relation between reactivity and electronic structure for α' -L-, β -

- and γ -dicalcium silicate: A first-principles study. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, vol. 57, s. 28-32 [cit. 2015-03-18]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.12.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884613002585>
- [25] TAYLOR, HARRY F.W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society*. 1986, vol. 69, issue 6, s. 464-467. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x>
- [26] THOMAS, Jeff a Hamlin JENNINGS. The Science of Concrete [online]. 2008 [cit. 2015-04-04]. Dostupné z: <http://iti.northwestern.edu/cement/index.html>
- [27] THOMAS, Jeffrey J. a Hamlin M. JENNINGS. A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2006, vol. 36, issue 1. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.022.
- [28] JENNINGS, Hamlin M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, vol. 30, issue 1, s. 101-116 [cit. 2015-03-19]. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00209-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699002094>
- [29] GREGEROVÁ, Miroslava. *Petrografie technických hmot*. Brno: VUT v Brně, 2000, 24 s. ISBN 80-214-1136-8.
- [30] JENNINGS, Hamlin M., Jeffrey J. THOMAS, Julia S. GEVRENOV, Georgios CONSTANTINIDES a Franz-Josef ULM. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2007, vol. 37, issue 3, s. 329-336. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.03.021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884606000846>
- [31] CODY, A.M., H. LEE, R.D. CODY a P.G. SPRY. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*. 2004, vol. 34, issue 5, s. 869-881. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.10.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460300382X>
- [32] MEDALA, Marta, Christophe LABBEZ, Isabelle POCHARD a André NONAT. Ettringite surface chemistry: Interplay of electrostatic and ion specificity. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2011, vol. 354, issue 2, s. 765-770 [cit. 2015-03-21]. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.11.031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979710013093>
- [33] KOMATSU, Ryuichi, Norihiro MIZUKOSHI, Koji MAKIDA a Katsuo TSUKAMOTO. In-situ observation of ettringite crystals. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2009, vol. 311, issue 3, s. 1005-1008 [cit. 2015-03-21]. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.124. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002202480800986X>
- [34] HOLLY, R., H. PEEMOELLER, M. ZHANG, E. REARDON a C. M. HANSSON. Magnetic Resonance In Situ Study of Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of

- Gypsum. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2006, vol. 89, issue 3, s. 1022-1027 [cit. 2015-03-21]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00770.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2005.00770.x>
- [35] Ettringite. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2015-03-21]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Ettringite>
- [36] Le ciment : fabrication et prise. In: *Le béton* [online]. 2008 [cit. 2015-03-21]. Dostupné z: <http://lebeton.free.fr/ciment.html>
- [37] ČSN EN 1008. *Záměsová voda do betonu: Specifikace pro odběr vzorků, zkoušení a posouzení vhodnosti vody, včetně vody získané při recyklaci v betonárně, jako záměsové vody do betonu*. Praha: Český normalizační institut, 2003.
- [38] Sulfate attack in concrete. In: *Understanding cement* [online]. © 2005-2015 [cit. 2015-04-06]. Dostupné z: <http://www.understanding-cement.com/sulfate.html>
- [39] ROVNALÍKOVÁ, Pavla a Břetislav TEPLÝ. Surface chloride concentration assessment by joint laboratory testing and analytical model. *Beton: Technologie, konstrukce, sanace*. Praha: Česká betonářská společnost, 2010, č. 4. Dostupné z: <http://www.betontks.cz/casopis/2010-4/75.pdf>
- [40] ABALAKA, Akogu Elijah. Effects of Sugar on Physical Properties of Ordinary Portland Cement Paste and Concrete. *AU Journal*. 2011, č. 1. Dostupné z: http://www.journal.au.edu/au techno/2011/jan2011/journal143_article09.pdf
- [41] KHAN, Bazid. The effect of sugar on setting time of various types of cements. *Science vision*. 2002, č. 8. Dostupné z: http://www.sciencevision.org.pk/BackIssues/Vol8/Vol8No1/Vol8No1_09_Effect_of_Sugar_BazidKhan.pdf
- [42] PUNMIA, B. C. *Reinforced Concrete Structures: vol. 1*. New Dehli: Laxmi publication, 1992. ISBN 8170080827.
- [43] ATA, Olugbenga. Effects of Different Sources of Water on Concrete Strength. *Civil and Environmental Research*. 2014, č. 6.
- [44] MORE, R. A. a S. K. DUBEY. Effect of Different Types of Water on Compressive Strength of Concrete. *International Journal on Emerging Technologies*. 2014, č. 5.
- [45] RUŽINSKI, Nikola, Stamatis TSIMAS a Monika ZERVAKI. Reuse of waste water from ready-mixed concrete plants. *Management of Environmental Quality: An International Journal*. 2011-01-04, vol. 22, issue 1, s. 7-17. DOI: 10.1108/14777831111098444. Dostupné z: <http://www.emeraldinsight.com/doi/abs/10.1108/14777831111098444>
- [46] WEGIAN, Falah M. Effect of seawater for mixing and curing on structural concrete. *The IES Journal Part A: Civil*. 2010, vol. 3, issue 4, s. 235-243. DOI: 10.1080/19373260.2010.521048. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19373260.2010.521048>

- [47] NIKHIL, T. R. a R. SUSHMA. Impact of Water Quality on Strength Properties of Concrete. *Indian journal of applied research*. 2014, č. 4.
- [48] KAUSHIK, S.K. a S. ISLAM. Suitability of sea water for mixing structural concrete exposed to a marine environment. *Cement and Concrete Composites*. 1995, vol. 17, issue 3, s. 177-185. DOI: 10.3403/02609198.
- [49] Centrum materiálového výzkumu [online]. 2015 [cit. 2015-04-09]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/>
- [50] ŠILER, Pavel, Josef KRÁTKÝ, Iva KOLÁŘOVÁ, Jaromír HAVLICA a Jiří BRANDŠTETR. Calorimetric determination of the effect of additives on cement hydration process. *Chemical Papers*. 2013-01-1, vol. 67, issue 2, s. -. DOI: 10.2478/s11696-012-0256-x. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/chempap.2013.67.issue-2/s11696-012-0256-x/s11696-012-0256-x.xml>
- [51] SILER, P., J. KRATKY a N. DE BELIE. Isothermal and solution calorimetry to assess the effect of superplasticizers and mineral admixtures on cement hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, vol. 107, issue 1, s. 313-320. DOI: 10.1007/s10973-011-1479-8. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-011-1479-8>
- [52] BRANDŠTETR, J, J POLCER, J KRÁTKÝ, R HOLEŠINSKÝ a J HAVLICA. Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems. *Cement and Concrete Research*. 2001, vol. 31, issue 6, s. 941-947. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00495-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884601004951>
- [53] KRATOCHVÍL, Bohumil. Co nabízí současná strukturní RTG analýza?. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2008, č. 102. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf
- [54] HUŠÁK, Michal. Řešení krystalové struktury z RTG difrakčních práškových dat. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2007, č. 101. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_697-705.pdf
- [55] ŠILER, Pavel, Ondřej BEZDĚK, Iva KOLÁŘOVÁ, Eva BARTONÍČKOVÁ, Tomáš OPRAVIL a František ŠOUKAL. The Influence of Aggregates on the Properties of Concrete. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1000, s. 277-280. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.277. Dostupné z: <http://www.scientific.net/AMR.1000.277>
- [56] Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. In: *Fyzikální ústav akademie věd ČR* [online]. 2008-2014 [cit. 2015-04-14]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>

- [57] KASPAR, P. *Zpracování signálů z moderních mikroskopů pro lokální charakterizaci materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 61 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Pavel Tománek, CSc.
- [58] Definitions of Differential Thermal Analysis (DTA). 2015. *Hitachi: Inspire the Next* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html/>
- [59] KOPLÍK, J. *Vápenato-hlinité hydráty - laboratorní příprava a charakterizace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 63 s. Vedoucí diplomové práce Ing. František Šoukal, Ph.D.
- [60] SARACCO, Guido a Vito SPECCHIA. 1998. Simultaneous removal of nitrogen oxides and fly-ash from coal-based power-plant flue gases. *Applied Thermal Engineering*. 18(11): 1025-1035. DOI: 10.1016/s1359-4311(98)00035-0.
- [61] KOCAK, Yilmaz a Suna NAS. 2014. The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements. *Construction and Building Materials*. (vol. 73): 25-32. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.048. ISSN 09500618. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814010642>
- [62] PANE, Ivindra a Will HANSEN. 2005. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*. (vol. 35): 1155-1164. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.027. ISSN 00088846. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604004818>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	Al_2O_3 , oxid hlinitý
AFm	monosulfát
AFt	ettringit
C	CaO , oxid vápenatý
C_2S	dikalciumpsilikát
C_3A	trikalciumaluminát
C_3S	trikalciumpsilikát
C_4AF	tetrakalciumaluminoforit
C-S-H gel	kalciumhydrosilikátový gel
$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	sádrovec
DTA	diferenční termická analýza
H	voda
HD C-S-H	vysokohustotní kalciumhydrosilikátový gel
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, portlandit
LD C-S-H	nízkohustotní kalciumhydrosilikátový gel
PC	portlandský cement
S	SiO_2 , oxid křemičitý
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TG	termogravimetrie
XRD	rentgenová difrakční analýza

8 PŘÍLOHY

8.1 Technický list CEM I 42,5 R, Mokrá

CEM I 42,5 R

Portlandský cement

EN 197-1

Výrobní závod: Mokrá

Výrobce: Českomoravský cement, a.s.

Vlastnost		Průměrná hodnota	Jednotka	Metoda / poznámka
Mechanické vlastnosti				
pevnost v tlaku	1 den	15	[MPa]	EN 196-1
	2 dny	30	[MPa]	EN 196-1
	7 dní	52	[MPa]	EN 196-1
	28 dní	61	[MPa]	EN 196-1
	56 dní	66	[MPa]	EN 196-1
	90 dní	67	[MPa]	EN 196-1
pevnost v tahu za ohybu	1 den	4	[MPa]	EN 196-1
	2 dny	6	[MPa]	EN 196-1
	7 dní	8	[MPa]	EN 196-1
	28 dní	9	[MPa]	EN 196-1
	56 dní	9	[MPa]	EN 196-1
	90 dní	9	[MPa]	EN 196-1
Fyzikální vlastnosti				
normální konzistence		28,3	[%]	EN 196-3
počátek tuhnutí		196	[min]	EN 196-3
konec tuhnutí		267	[min]	EN 196-3
objemová stálost		1,0	[mm]	EN 196-3, Le Chatelier
měrný povrch		377	[m ² .kg ⁻¹]	EN 196-6, pemeabilní metoda (Blaine)
střední zmo d(0,5)		20	[μm]	laserový granulometr
zbytek na sítě	20 μm	40	[%]	laserový granulometr
	45 μm	9	[%]	laserový granulometr
	90 μm	0	[%]	laserový granulometr
	125 μm	0	[%]	laserový granulometr
	200 μm	0	[%]	laserový granulometr
	250 μm	0	[%]	laserový granulometr
měrná hmotnost		3110	[kg.m ⁻³]	ČSN EN 196-6
sypná hmotnost	v cisterně	980	[kg.m ⁻³]	Přibližná hodnota při ložení cementu do autocisterny.
	v síle	1200-1600	[kg.m ⁻³]	Odhad při uskladnění v síle. Sypná hmotnost se mění v závislosti na míře setřesení výrobku, době uskladnění nebo velikosti a zaplnění síle.
barevnost	L*	60	-	Kolorimetrické měření v barevném prostoru CIELAB na cementu v práškové formě. Zdroj osvětlení D65 / 10°.
	a*	0	-	
	b*	9	-	
hydratační teplo	7 dní	300	[J.g ⁻¹]	EN 196-8

Hodnoty uvedené v technickém listě mají čistě informativní charakter a mohou se lišit od hodnot konkrétních vzorků. Před jejich porovnáním s vlastnostmi jiných výrobků se prosím ujistěte, že všechna porovnávaná data byla získána pomocí totožných zkušebních postupů. V případě pochybností nás neváhejte kontaktovat.

Českomoravský cement, a.s.
Technická podpora prodeje
technicka.podpora@cmcem.cz

www.cmcem.cz

**ČESKOMORAVSKÝ
CEMENT**
HEIDELBERGCEMENT Group

CEM I 42,5 R

Portlandský cement

EN 197-1

Výrobní závod: Mokrý
Výrobce: Českomoravský cement, a.s.

Vlastnost		Průměrná hodnota	Jednotka	Metoda / poznámka
Chemické vlastnosti				
obsah	CaO	65	[%]	EN 196-2, XRF
	SiO ₂	19	[%]	EN 196-2, XRF
	Al ₂ O ₃	4	[%]	EN 196-2, XRF
	Fe ₂ O ₃	3	[%]	EN 196-2, XRF
	MgO	1	[%]	EN 196-2, XRF
	SO ₃	3,0	[%]	EN 196-2, XRF
	S ¹⁺	0,04	[%]	EN 196-2
	Cl ⁻	0,051	[%]	EN 196-2, XRF
	K ₂ O	0,75	[%]	EN 196-2, XRF
	Na ₂ O	0,15	[%]	EN 196-2, XRF
Na ₂ O ekvivalent		0,65	[%]	EN 196-2, XRF, (Na ₂ O + 0,658.K ₂ O)
nerozpuštěný zbytek		0,7	[%]	EN 196-2
ztráta žíháním		3,1	[%]	EN 196-2
Složení				
obsah slínku		90	[%]	Z hmotnosti konečného cementu, tj. včetně obsahu síranu vápenatého a případných přísad.
Složení slínku				
obsah	MgO	1,4	[%]	XRF
	C ₃ S	67	[%]	XRF, C ₃ S = 4,071.CaO - 1,4297.Fe ₂ O ₃ - 6,7187.Al ₂ O ₃ - 7,6024.SiO ₂
	C ₂ S	11	[%]	XRF, C ₂ S = - 3,071.CaO + 1,0785.Fe ₂ O ₃ + 5,0683.Al ₂ O ₃ + 8,6024.SiO ₂
	C ₃ A	7	[%]	XRF, C ₃ A = - 1,692.Fe ₂ O ₃ + 2,6504.Al ₂ O ₃
	C ₄ AF	11	[%]	XRF, C ₄ AF = 3,043.Fe ₂ O ₃

Hodnoty uvedené v technickém listě mají čistě informativní charakter a mohou se lišit od hodnot konkrétních vzorků. Před jejich porovnáním s vlastnostmi jiných výrobků se prosím ujistěte, že všechna porovnávaná data byla získána pomocí totožných zkušebních postupů. V případě pochybností nás neváhejte kontaktovat.

Českomoravský cement, a.s.
Technická podpora prodeje
technicka.podpora@cmcem.cz

www.cmcem.cz

**ČESKOMORAVSKÝ
CEMENT**
HEIDELBERGCEMENT Group